

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARCEL PRETTRE,

ASSISTANT À LA SORBONNE.

1^{re} THÈSE : Recherches expérimentales sur l'oxydation et l'inflammation des mélanges gazeux combustibles.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 avril 1931 devant la Commission d'examen :

MM. P. PASCAL, *Président;*

M. GUICHARD, }
E. DARMOIS, } *Examineurs.*
P. LAFFITTE, }

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1931

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARCEL PRETTRE,

ASSISTANT À LA SORBONNE

1^{re} THÈSE : Recherches expérimentales sur l'oxydation et l'inflammation des mélanges gazeux combustibles.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le avril 1931 devant la Commission d'examen :

MM. P. PASCAL,	<i>Président;</i>
M. GUICHARD,	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS,	
P. LAFFITTE,	

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires..... { A. JOANNIS, H. LE CHATELIER,
H. LEBESGUE, A. FERNBACH.
A. LEDUC, E. HEROUARD.

Professeurs.

ÉMILE PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET..... Électrotechnique génér.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie. (Évolution des êtres organisés.)
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et physique mathémat.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND..... Chimie biologique.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transform.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY..... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.

P. PORTIER..... Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ..... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
RÉMY PERRIER..... Zoologie. (Enseignement P. C. N.)
LÉON BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE..... Étude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
HENRI VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..... Théories physiques.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
G. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.

E. PÉCHARD..... Chimie.. (Enseignement P. C. N.)
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY..... Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
A. DENJOY..... Calcul différentiel et intégral.
H. MOUTON..... Chimie physique.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
ROBERT-LEVY..... Zoologie.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
A. GUILLIERMOND..... Botanique (P. C. N.).

F. PICARD..... Zoologie. (Évolution des êtres organisés.)
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. FRÉCHET..... Calcul des probabilités et physique mathématique
M^{me} RAMART-LUCAS..... Chimie organique.
H. BÉGHIN..... Mécanique théorique des fluides.
A. FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE..... Théories physiques.
LABROUSTE..... Physique du globe.
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.



A MES PARENTS

A MONSIEUR PAUL LAFFITTE,
CHARGÉ DE COURS À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY.

HOMMAGE DE PROFONDE GRATITUDE

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR L'OXYDATION ET L'INFLAMMATION
DES MÉLANGES GAZEUX COMBUSTIBLES

INTRODUCTION.

I. — HISTORIQUE.

L'oxydation d'un gaz combustible étant une réaction exothermique, un mélange d'air ou d'oxygène avec un tel gaz s'échauffera, s'il est porté à une température initiale suffisamment élevée pour que la vitesse d'oxydation ne soit pas infiniment faible. Il s'échauffera même de plus en plus rapidement, car cette vitesse croît avec la température, à moins que les pertes de chaleur par rayonnement redeviennent égales à la chaleur fournie par la combustion lente. Il arrivera un moment où la température du mélange sera assez élevée pour que se produise une combinaison excessivement rapide des gaz, combinaison accompagnée d'un accroissement momentané de pression et de température susceptible de rendre les gaz lumineux : c'est l'*inflammation*. La température la plus basse, à laquelle il faut porter initialement le mélange pour que, à la suite de l'élévation de température due à l'oxydation lente, se produise cette combustion vive, a reçu le nom de *température d'inflammation*. Le temps qui s'écoule entre le moment où les gaz sont portés à cette température initiale, et le moment où l'inflammation se produit, est le *retard à l'inflammation* ou *période de pré-flamme*.

Il est facile de voir que la température d'inflammation sera d'autant plus basse que les pertes par rayonnement pendant la période de pré-flamme seront plus faibles. Cette grandeur physique dépendra donc des conditions expérimentales. Mais, sauf dans quelques cas particuliers, aux températures nécessaires pour déterminer l'inflammation, les vitesses d'oxydation sont assez considérables. Aussi la température d'inflammation d'un mélange reste à peu près constante, lorsque l'on fait varier la surface de contact, avec le milieu extérieur, d'un volume donné de ce mélange.

Les premières expériences sur l'inflammation des mélanges combustibles ont été faites de 1815 à 1819 par Humphrey Davy (1) au cours de ses recherches sur « l'air inflammable des

(1) Voir l'index bibliographique, page 95.

mines». Il a constaté qu'une tige de fer chauffée à blanc n'était pas capable de provoquer la déflagration d'un mélange d'air et de grisou, alors qu'elle enflammait facilement un mélange d'air et d'éthylène. Les mélanges d'air et d'oxyde de carbone brûlaient encore au contact d'une tige de fer chauffée au rouge sombre. Il n'était pas nécessaire d'élever autant la température de cette tige, pour enflammer les mélanges d'air avec l'hydrogène ou l'hydrogène sulfuré.

Dans ses expériences sur la combustion lente, Davy signalé en outre qu'en chauffant progressivement dans un bain de sable un tube scellé contenant un mélange de phosphore d'hydrogène avec l'oxygène, ce mélange fait explosion à $116^{\circ}7$. Il faut porter au rouge sombre, et même au delà, les autres mélanges combustibles pour en obtenir l'inflammation.

Les premières déterminations précises de températures d'inflammation ont été faites, à la fin du siècle dernier, par Mallard et Le Chatelier (2). L'impossibilité de mesurer avec exactitude la température d'un corps chaud métallique, que l'on introduirait dans le mélange à étudier, leur a fait abandonner la méthode employée par Davy. D'autre part, la combustion lente rend impossible un chauffage progressif du mélange, jusqu'à ce qu'on obtienne la flamme, car la composition de ce mélange peut être très différente, au moment de l'inflammation, de la composition initiale. L'oxydation peut même être complète avant que soit atteinte la température d'inflammation.

Il leur est apparu nécessaire d'échauffer le mélange de manière extrêmement rapide en l'introduisant brusquement dans un récipient porté au préalable à une température déterminée. « En essayant de la sorte sur un même mélange l'effet d'un nombre suffisamment grand de températures différentes, dont les unes produiront l'inflammation et les autres ne la produiront pas, on arrivera, non pas à déterminer exactement la température d'inflammation, mais du moins à la comprendre entre deux températures d'autant plus rapprochées que le nombre d'observations sera plus grand. » « On arrive ainsi à des résultats très concordants d'une série d'expériences à une autre. Les limites sont plus ou moins resserrées suivant le nombre d'expériences faites chaque fois, mais elles renferment toutes un point commun qui donne la température d'inflammation cherchée. »

Mallard et Le Chatelier ont obtenu l'échauffement brusque de leurs mélanges, soit en les introduisant dans un récipient en porcelaine (*pyromètre*), où ils avaient fait le vide au préalable, soit en les faisant passer rapidement à travers un tube chaud. L'observation directe de la flamme était possible dans ce dernier cas. L'inflammation dans le pyromètre était décelée par le fait que le volume de mélange combustible introduit était plus grand que le volume d'air aspiré immédiatement avant par ce pyromètre, si le mélange se contractait en brûlant.

Ces auteurs ont étudié : les mélanges d'air et d'hydrogène à 30 et 70 p. 100 d'hydrogène; divers mélanges d'oxygène et d'hydrogène dilués ou non de gaz carbonique; des mélanges d'oxyde de carbone avec l'air ou l'oxygène, dilués dans certains essais d'un volume égal de gaz carbonique. Presque toutes ces expériences ont été faites au pyromètre. Les mélanges à 10 p. 100 de méthane et d'air, ainsi que les mélanges d'oxygène et de méthane à 30 et 70 p. 100 de ce gaz ont encore été enflammés dans le pyromètre, bien qu'ils brûlent sans diminution de volume. Mais, dans ce cas, la flamme remontant dans le tube capillaire du pyromètre, faisait éclater les raccords en caoutchouc avec un bruit strident. Avec le méthane, l'inflammation ne se produisait qu'une dizaine de secondes après l'introduction du mélange.

La *méthode du pyromètre* a été, depuis cette époque, utilisée par de nombreux expérimentateurs. Taffanel et Le Floch (3) l'ont employée pour déterminer, en fonction de la teneur en gaz combustible du mélange, la courbe des températures d'inflammation des mélanges d'air avec l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le méthane ou l'acétylène. Ils ont trouvé, pour un même mélange, des températures qui varient énormément avec le volume de leurs matras de combustion. Ils ont en outre mesuré, dans certains cas, les retards à l'inflammation. La déflagration était décelée au moyen d'un manomètre de faible inertie muni d'un enregistrement photographique. Nous reparlerons plus loin de ces expériences, que nous avons reprises, et qui nous ont donné des résultats très différents des leurs.

Au moyen d'un dispositif analogue, White et Price (4) ont étudié les mélanges d'air avec l'alcool éthylique ou l'éther, Mc Clelland et Gill (5), les mélanges d'air et d'éther, Mason et Wheeler (6), les mélanges d'air et de vapeur d'hydrocarbures saturés.

Mallard et Le Chatelier n'avaient que peu souvent employé la méthode du courant gazeux traversant un tube chauffé, car les résultats qu'ils ont obtenus ainsi, étaient, pour un même mélange, assez divergents. Cette méthode leur a surtout servi à vérifier que les variations de pression éprouvées par les gaz pendant le remplissage du pyromètre, n'influaient pas sur les températures d'inflammation déterminées à l'aide de ce pyromètre.

Cette méthode du tube chauffé a été reprise, de 1891 à 1894, par Victor Meyer et ses collaborateurs (7), et, en 1900, par Emich (8). Tous étudiaient surtout la combustion lente des mélanges d'oxygène et des gaz combustibles usuels : hydrogène, oxyde de carbone, méthane, éthylène, acide sulfhydrique, ainsi que la réaction : $H^2 + Cl^2$. Ils ont donné, pour ces divers mélanges, deux températures limites, distantes d'environ 50°. Victor Meyer a fait aussi certaines déterminations en introduisant brusquement un petit ballon, contenant un de ces mélanges, dans une étuve à température constante.

Depuis cette époque, la méthode du tube n'a presque jamais été employée pour la détermination des températures d'inflammation. Au cours de ces dernières années, elle a fréquemment servi à l'étude de l'oxydation lente. Dans la seconde partie de ce mémoire nous aurons l'occasion de parler de ces recherches.

En 1903, Nernst (9), dans son traité de Chimie générale, proposa une méthode nouvelle de détermination des températures d'inflammation. Si le mélange combustible est soumis à une compression très brusque, c'est-à-dire presque adiabatique, l'élévation de température du mélange peut être calculée d'après le taux de compression. La mesure de la compression juste nécessaire pour produire l'inflammation, fait connaître la température cherchée. Si nous désignons par T cette température (en degrés absolus), par p_0, v_0, T_0 , les pression, volume et température initiales, par p et v les pression et volume à fin de compression, nous avons, dans le cas des mélanges combustibles de gaz voisins de l'état parfait :

$$p_0 v_0^\gamma = p v^\gamma \cdot \frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{p v}{T}$$

d'où :

$$T = T_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1}$$

γ étant le rapport des chaleurs spécifiques du mélange à pression

constante et à volume constant. Il est donc nécessaire de connaître la loi de variation de γ en fonction de la pression et du volume, ce qui n'est pas possible dans le cas des mélanges contenant des vapeurs de combustibles, liquides à la température ordinaire.

D'après Nernst, cette méthode donnerait des valeurs plus exactes que les autres, car « les actions catalytiques des parois et autres seraient éliminées ».

En 1906, Falk (10) entreprit des recherches dans ce sens sur les conseils de Nernst, et obtint des chiffres beaucoup plus précis que ceux des expérimentateurs qui l'avaient précédé.

Mais, quelques années plus tard, Dixon et Crofts (11), avec un dispositif analogue au sien, ont montré qu'il était nécessaire d'arrêter le piston, lorsqu'il avait fourni un travail donné, et de voir si le taux de compression réalisé par la chute limitée du piston, suffisait ou non à produire l'inflammation. Falk mesurait le travail fourni par le piston depuis le début de sa chute jusqu'au moment où l'accroissement de pression qui accompagne l'inflammation, était capable de modifier l'allure de cette chute. Après le début de l'inflammation, il s'écoule plusieurs centièmes de seconde, avant que la pression de déflagration atteigne son maximum de développement. Falk mesurait donc un travail trop considérable et obtenait des températures d'inflammation trop élevées. Les valeurs déterminées par Dixon et Crofts, pour les mélanges d'hydrogène et d'oxygène, sont inférieures à celles indiquées par Falk, surtout dans le cas des mélanges contenant très peu de combustible.

En 1916, Cassel (12) a obtenu, par compression adiabatique, des températures d'inflammation des mêmes mélanges, encore moins élevées. Depuis, Dixon (13) a modifié à plusieurs reprises son appareil de compression et, chaque fois, a trouvé des températures plus basses. Dixon s'est d'ailleurs demandé si l'existence de la période de pré-flamme ne devait pas faire abandonner une méthode dans laquelle cette période est toujours réduite au minimum, même lorsque l'on provoque l'arrêt artificiel du piston.

En 1922, Tizard et Pye (14) ont déterminé les températures d'inflammation de mélanges d'air et de nombreux combustibles, en particulier de vapeurs d'hydrocarbures saturés. Leur appareil de compression est entouré d'un « water-jacket », pour maintenir fixe la température T_c . Le piston est mû par une manivelle commandée par un volant dont la vitesse est constante (350 tours-

minute). La pression dans la chambre de compression est enregistrée en fonction du temps. Les températures d'inflammation sont calculées non plus à partir du taux de compression $\frac{v_0}{v}$ mais à

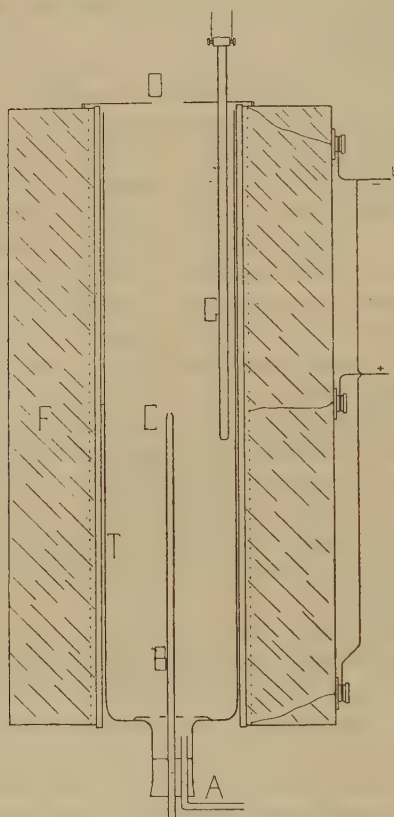


Fig. 1.

partir de la pression finale indiquée par leur manomètre enregistreur. Dans tous les cas, mais surtout dans celui des mélanges d'air et de vapeurs de carbures, les températures d'inflammation calculées ainsi sont très inférieures à celles calculées à partir du taux de compression.

Pignot (15) a étudié, toujours par la méthode de compression adiabatique, les mélanges d'air et de vapeurs des corps suivants : benzène, toluène, méta-xylène, mésitylène, pentane, hexane, heptane et octane normaux, cyclo-hexane, alcool éthylique (absolu ou non) et alcool méthylique. Comme pour de tels mélanges très éloignés de l'état parfait, il est impossible de connaître γ , Pignot n'a pas cherché à calculer la température d'inflammation et il a caractérisé « l'inflammabilité » de ces mélanges en donnant, pour chacun des taux de compression 6, 7, 8 et 9, la température initiale T_0 à laquelle il faut porter le mélange pour obtenir l'inflammation. Celle-ci était décelée par l'élévation considérable de température d'une soudure thermoélectrique placée au centre de la chambre de compression.

En 1909, Dixon (16) qui, depuis la fin du siècle dernier, poursuivait des recherches sur la combustion, a donné une nouvelle méthode de détermination des températures d'inflammation : *la méthode du tube concentrique*.

Un four électrique tubulaire F (fig. 1), de large diamètre, est traversé par un courant régulier d'air ou de tout autre comburant. L'air arrive par l'ajutage A au bas du tube T , et sort par l'orifice O au sommet du four, orifice qui sert aussi à observer la flamme. Le courant d'air est assez lent pour être en équilibre de température avec le four F , avant d'avoir atteint le milieu du tube T . Les températures sont mesurées à l'aide du couple thermoélectrique contenu dans le tube de silice G . On introduit par le tube concentrique B , assez étroit, un courant de gaz ou de vapeur combustible, jusqu'au centre C du tube large T . Lorsque la température est suffisamment élevée, quelques secondes ou quelques fractions de seconde après l'établissement du courant de combustible, la flamme apparaît au-dessus du point C . Le temps qui s'écoule entre l'ouverture du courant et l'apparition de la flamme (*lag*) diminue quand la température du four s'élève. Dixon donne ainsi des températures d'inflammation croissantes en fonction du retard à l'inflammation, lorsque celui-ci varie de 15 à 0,5 secondes.

Il a suffi de munir l'appareil en O d'une soupape, pour pouvoir opérer sous une pression plus élevée que la pression atmosphérique. En créant en O une dépression, on a mesuré des températures d'inflammation sous de faibles pressions.

Dixon et ses collaborateurs (17) ont, depuis vingt ans, déterminé, avec cet appareil, un grand nombre de températures d'inflammation de gaz combustibles divers (hydrogène, méthane, éthylène, éthane, pentane normal, sulfure de carbone, etc.) dans l'air, l'oxygène ou le protoxyde d'azote. Dans certains cas, les déterminations ont été faites à diverses pressions : entre 75 et 5.320 millimètres de mercure. Mais la composition de chaque mélange au point où se produit la flamme ne pouvait être connue.

Holm (18) a fait quelques essais d'inflammation des mélanges d'air et d'hydrogène, avec un appareil analogue, et a obtenu des températures d'inflammation bien inférieures à celles de Dixon.

Tout récemment, Goldmann (19) a enflammé les mêmes mélanges, en faisant se croiser perpendiculairement les courants d'air et d'hydrogène et en ne chauffant parfois qu'un seul des deux gaz.

La méthode d'inflammation au moyen d'un corps chaud employée par Davy, a été utilisée par Coward et ses collaborateurs (20), pour l'étude des mélanges d'air et de méthane.

Mc David (21) ainsi que White et Price (22) ont enflammé divers mélanges combustibles contenus dans des bulles de savon en les faisant entrer en contact avec un fil de platine porté à une température connue. Les températures qu'ils ont trouvées sont en général voisines de 900° et même 1.000°, c'est-à-dire bien supérieures à celles données par toutes les autres méthodes.

Moore (23) a déterminé les températures d'inflammation, dans l'air, d'un grand nombre de liquides organiques combustibles, au moyen de la méthode suivante. Dans un creuset chauffé à une température bien déterminée et balayé par un courant d'air assez rapide, tombent, à des intervalles de temps réguliers, des gouttes du liquide étudié qui se volatilise au contact des parois du creuset. Le mélange combustible ainsi formé s'enflamme, si la température est suffisamment élevée.

Plusieurs auteurs ont obtenu l'inflammation en chauffant progressivement en vase clos un mélange combustible ; ils suivaient avec un manomètre les variations de pression. Un brusque accroissement de pression, à une certaine température, décèle l'inflammation. Si cette méthode a l'inconvénient de déterminer la température d'inflammation d'un mélange qui n'a plus la composition initiale, elle est très sensible et permet d'observer les tempéra-

tures auxquelles commence une réaction avec changement de volume. Elle a été employée par Lewis (24) pour des pressions peu élevées, ainsi que par Dumanois et Mondain-Monval (25), qui opérèrent sous une pression initiale de cinq atmosphères.

Quelques mélanges de plusieurs gaz combustibles avec l'air ou l'oxygène ont été étudiés à l'aide des méthodes précédentes : le mélange hydrogène-oxyde de carbone-oxygène par Sen et Chatterger (26), les mélanges d'air et de vapeurs du système eau-éther-alcool éthylique par Tanaka, Nagai et Sato (27), les mélanges d'air et de plusieurs hydrocarbures saturés par Coward et Greenwald (28) ainsi que par Pignot (15).

L'étude de l'action des gaz diluants, en particulier de l'azote, sur les températures d'inflammation des mélanges de combustible et d'oxygène, a été poursuivie par plusieurs des expérimentateurs mentionnés plus haut. Quelques-uns ont examiné le rôle d'autres gaz inertes : anhydride carbonique, hélium, argon.

L'influence sur les températures d'inflammation de l'addition de petites quantités de certains corps, a fait, surtout dans ces dernières années, l'objet de nombreuses déterminations. Dixon (29) qui, le premier, en 1880, avait signalé le rôle fondamental de la vapeur d'eau dans l'inflammabilité des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, a récemment étudié l'action, sur les températures d'inflammation de ces mélanges, de très faibles quantités de vapeur d'eau ou d'hydrogène. Hinshelwood et ses collaborateurs (30) ont montré que des traces de peroxyde d'azote abaissent considérablement la température d'inflammation du gaz tonnant.

Mais le plus grand nombre de recherches dans ce sens ont été faites avec les corps « antidétonants », afin d'expliquer leur action, dans les moteurs à combustion interne, sur les mélanges d'air et de vapeur d'hydrocarbures. Les différents expérimentateurs ont d'ailleurs trouvé des résultats quelquefois contradictoires.

Ormandy et Craven (31), utilisant la méthode de Moore, n'ont observé aucune influence des antidétonants sur les mélanges d'oxygène et de vapeurs de carbures saturés. Pignot (15) déclare, que « si les antidétonants ont une action marquée sur le régime de propagation de l'inflammation, ils n'en ont pas de sensible sur l'inflammabilité des mélanges carburés ».

Dumanois et Mondain-Monval (25) ont constaté une influence

très nette sur la force de la déflagration, mais non sur la température à laquelle elle se produit.

Au contraire, Weermann (32), puis Egerton et Gates (33) ont obtenu, par la méthode de Moore, une élévation considérable de la température d'inflammation des mélanges d'air et de vapeur d'hydrocarbure. Ces derniers ont en outre montré qu'un grand nombre de vapeurs de métaux ont une action analogue plus ou moins prononcée, les métaux les plus efficaces étant ceux qui peuvent former des peroxydes.

Lorsque l'on examine les travaux des divers expérimentateurs, on constate que les températures obtenues pour un même mélange, varient énormément d'un auteur à l'autre. Ainsi, dans le cas des mélanges d'hydrogène et d'air, Mallard et Le Chatelier donnent pour température d'inflammation du mélange théorique $H^2 + O^2 + 4N^2$: 550° ; Taffanel et Le Floch, par la même méthode, trouvent 590° ou 625° , suivant que le volume de leur récipient de combustion est de 350 cm^3 ou de 9 cm^3 ; Emich a obtenu, par la méthode du courant gazeux 609° ; par la méthode du tube concentrique, Holm obtient la température de 470° , alors que Dixon donne des températures variant de 630° à 572° , lorsque le retard à l'inflammation croît de 0,5 à 15 secondes. Ce même auteur, par compression adiabatique, a obtenu l'inflammation à 540° dans le cas du mélange théorique, tandis que Tizard a trouvé la température bien inférieure de 410° .

Dans la plupart des cas, l'étude des divers facteurs susceptibles d'influer sur la température d'inflammation, n'a été faite que de façon très sommaire, pour quelques mélanges isolés.

Aussi nous a-t-il semblé nécessaire d'entreprendre, pour les principaux mélanges gazeux combustibles, des recherches systématiques, afin de déterminer, dans des conditions bien définies, les températures d'inflammation de ces mélanges. Nous avons fait varier, pour chacun d'entre eux, les divers facteurs supposés capables d'influer sur sa température. De ceci, nous avons pu déduire le rôle de ces facteurs et expliquer ainsi quelques-unes des divergences des résultats antérieurs. Nous avons mis en évidence, lors de la combustion lente, certains phénomènes lumineux non encore signalés, phénomènes que nous avons étudiés de manière systématique dans plusieurs cas.

II. — PLAN DU MÉMOIRE.

La première partie de ce travail relate les résultats de nos déterminations de températures d'inflammation.

Dans un premier chapitre on trouvera la description de la méthode de mesure que nous avons choisie, ainsi que les raisons qui nous ont conduits à ce choix.

Les chapitres suivants sont consacrés aux différents mélanges étudiés :

1° Mélanges d'hydrogène et d'air; d'hydrogène, d'oxygène et d'une plus ou moins grande quantité d'un gaz diluant : azote, argon ou anhydride carbonique;

2° Mélange d'oxyde de carbone et d'air;

3° Mélange de sulfure de carbone et d'air.

Pour chacun de ces mélanges, nous avons déterminé la courbe des températures d'inflammation en fonction de la concentration en gaz combustible. Nous avons mesuré, dans chaque cas, l'influence, sur ces températures, d'une quantité connue de vapeur d'eau ou de gaz brûlés (provenant d'une combustion précédente).

Au cours de ces recherches, nous avons constaté que, dans presque tous les cas, un mélange porté à une température légèrement inférieure à sa température d'inflammation, est le siège d'une *combustion lente lumineuse*. Ce même mélange, porté à une température égale ou légèrement supérieure à sa température d'inflammation, présente le même phénomène pendant la période de pré-flamme. Les résultats de nos observations sur cette combustion lente lumineuse sont rapportés dans la seconde partie de ce mémoire.

Un premier chapitre est consacré aux dispositifs employés selon qu'il s'est agi de mélanges d'air et de gaz, ou d'air et de vapeurs. Dans les deux chapitres suivants nous avons relaté les résultats obtenus avec les mélanges d'air et d'oxyde de carbone ou de sulfure de carbone.

Le quatrième chapitre est réservé aux mélanges d'air et de vapeurs d'hydrocarbures saturés : pentane, hexane et heptane normaux. Ces mélanges sont le siège d'une oxydation lente lumineuse particulièrement intense dans un domaine de températures

très étendu. Nous avons constaté en outre que, à une température légèrement supérieure à la température d'apparition de la luminosité, les mélanges contenant trop de vapeurs de carbure pour que l'oxydation complète soit possible, s'enflamment d'une manière toute particulière. Il suffit d'élever la température du mélange d'une vingtaine de degrés, pour que cette inflammation ne se produise plus, et que le mélange ne soit, à nouveau, que le siège d'une oxydation lente lumineuse.

Un dernier chapitre est consacré à l'influence très nette qu'exercent sur cette inflammation spéciale, les corps « antidétonants », et, en particulier, le plus énergique d'entre eux : le plomb tétréthyle.

Dans la conclusion, nous avons résumé les principaux résultats que nous avons obtenus aux cours de nos recherches.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne.

Nous prions M. le professeur Paul Pascal, directeur du laboratoire, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et l'intérêt avec lequel il a suivi l'exécution de notre travail.

Nous sommes heureux d'exprimer notre très vive et très sincère reconnaissance à M. P. Laffitte, chargé de cours de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de qui ces recherches ont été entreprises et exécutées.

Nous adressons tous nos remerciements à MM. Guichard et E. Darmois, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous remercions également M. Pineau, directeur de l'Office national des Combustibles liquides, ainsi que M. Dumanois, directeur des Services techniques de cet Office, inspecteur général de l'Aéronautique, pour l'aide qu'ils nous ont fournie, et l'attention qu'ils ont prêtée à notre travail.

PREMIÈRE PARTIE.

LES TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION DES MÉLANGES GAZEUX COMBUSTIBLES.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODE ET APPAREIL.

§ 1^{er}. — Principales méthodes de détermination des températures d'inflammation.

Nous avons vu qu'il existe un assez grand nombre de méthodes expérimentales de détermination des températures d'inflammation. Mais la plupart n'ont été que bien rarement utilisées, et seulement dans des cas particuliers. Les plus fréquemment employées sont :

1° *La méthode du courant gazeux qui traverse un tube chauffé à une température connue;*

2° *La méthode du tube concentrique, due à Dixon (voir fig. 1, p. 14);*

3° *La méthode de compression adiabatique;*

4° *La méthode du pyromètre, dans laquelle le mélange est introduit brusquement dans un récipient à température connue.*

Dès 1880, Mallard et Le Chatelier, qui, les premiers, ont employé la *méthode du courant gazeux*, ont eu des résultats contradictoires d'une expérience à l'autre, et n'ont pu ainsi obtenir que des chiffres très peu précis. Ils ont attribué ces anomalies à la mauvaise détermination de la température du four contenant le tube. Celui-ci, en effet, n'était pas porté tout entier à une température uniforme. Il faut aussi remarquer que le courant

gazeux ne peut être trop rapide, sinon les gaz n'atteindraient pas la température du four. Avec un courant lent, les gaz frais, qui arrivent, sont immédiatement dilués par les produits de la combustion lente, et la composition du mélange au moment de l'inflammation peut être très différente de la composition initiale.

La *méthode du tube concentrique*, dans laquelle les constituants du mélange sont introduits séparément dans une enceinte à température constante, et n'entrent en contact qu'après avoir atteint cette température, ne peut donner lieu au même rapproche, mais elle ne permet pas d'étudier l'influence de la concentration en combustible sur les températures d'inflammation d'un mélange donné. En outre, l'inflammation a lieu au voisinage de l'extrémité du tube central servant à introduire le gaz combustible. Les gaz qui s'enflamment ont donc une forte concentration en combustible. Cette concentration est même d'autant plus élevée que le temps qui s'écoule entre l'établissement du courant gazeux et l'apparition de la flamme, est plus court. C'est ce qui explique que Dixon trouve ainsi des chiffres bien supérieurs à ceux qu'il obtient par la méthode de compression adiabatique, car les mélanges contenant un grand excès de combustible s'enflamment, sauf dans le cas des hydrocarbures, à des températures plus élevées que les mélanges contenant assez d'oxygène pour l'oxydation complète.

La *méthode de compression adiabatique* ne permet de calculer la température d'inflammation à l'aide du taux de compression, que dans le cas des gaz voisins de l'état parfait. Dans les autres cas il a fallu y renoncer. Nous avons vu que Pignot (15) n'a pas cherché à le faire.

Tizard a calculé ses températures d'inflammation à l'aide de la pression finale mesurée expérimentalement. Cette détermination est très délicate, mais les températures d'inflammation obtenues ainsi sont tellement inférieures à celles calculées à partir du taux de compression, qu'il n'est pas possible d'attribuer cette divergence des résultats à une mauvaise mesure de la pression finale. Il faudrait admettre, ou bien que les appareils de compression sont loin d'être étanches et que la pression finale est beaucoup plus faible que celle indiquée par le taux de compression, ou bien que, même dans le cas des mélanges voisins de l'état parfait (mélanges hydrogène et air), les valeurs employées pour γ sont inexactes.

Une autre critique peut être faite à cette méthode : le mélange est porté, par compression adiabatique, à une température bien supérieure à celle (T_0) de la chambre de compression. Pour des mélanges présentant un retard notable à l'inflammation à une température donnée, les pertes de chaleur par rayonnement seront beaucoup plus considérables que dans toutes les autres méthodes où le récipient dans lequel la flamme prend naissance, est à la température T d'inflammation, et non à la température T_0 . Ces pertes de chaleur seront capables, dans ces conditions, d'empêcher la déflagration de se produire à la température T à laquelle elle serait capable d'avoir lieu, si l'enceinte était à cette température. Il faudra porter le mélange à une température plus élevée. Le retard à l'inflammation sera alors moins considérable, l'excès de chaleur fourni servira à compenser les pertes par rayonnement, qui diminuent d'ailleurs avec la durée de la période de pré-flamme; l'inflammation se produira. On obtiendra donc des températures d'inflammation trop élevées, et on n'observera jamais de retards notables à l'inflammation.

Ces considérations nous ont conduits à adopter la *méthode du pyromètre*. Les divers expérimentateurs qui l'ont employée successivement, ont réalisé de nombreux dispositifs, dont nous allons décrire rapidement les plus importants.

§ 2. — Méthode du pyromètre. — Les appareils de Mallard et Le Chatelier, de Taffanel et Le Floch, et de Mason et Wheeler.

Le premier appareil fondé sur la méthode du pyromètre a été réalisé par Mallard et Le Chatelier. Leur pyromètre était un récipient cylindrique en porcelaine, placé dans un gros tube en terre, au centre d'un four Perrot. Un robinet, relié par un tube capillaire au pyromètre, permettait de mettre celui-ci en communication, soit avec la trompe à eau, soit avec une éprouvette graduée retournée sur la cuve à eau et remplie d'air ou d'un mélange combustible. La détermination de la température se faisait en mesurant le volume d'air aspiré par le pyromètre, où on avait fait le vide au préalable. Immédiatement après cette mesure, la trompe à eau ayant aspiré l'air, le pyromètre était relié avec une éprouvette graduée contenant le mélange. Nous

avons vu que l'inflammation était décelée, dans le cas des mélanges qui diminuent de volume en brûlant, par la différence très nette des volumes d'air et de mélange aspirés. En faisant l'essai de températures croissantes, jusqu'à ce qu'ils aient obtenu l'inflammation, puis de températures de plus en plus basses, jusqu'à ce qu'ils ne l'obtiennent plus, Mallard et Le Chatelier ont déterminé, pour chaque mélange, deux températures, limites supérieure et inférieure de la température d'inflammation. Ces températures sont en général distantes de 10 à 20°. Ainsi, pour le mélange d'hydrogène et d'oxygène à 30 p. 100 d'oxygène, ils ont trouvé les intervalles suivants : 540-555°, 552-577°, 557-562°, 539-552°, 552-557°, 552-559°. Ils en ont déduit que la température d'inflammation est d'environ 555°.

Taffanel et Le Floch, reprenant, trente ans plus tard, la même méthode, y ont apporté les perfectionnements suivants : le pyromètre, en quartz, entouré d'une chemise d'acier, était placé au centre d'un four électrique soigneusement calorifugé. La température du four était mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique. Le robinet commandant l'admission des gaz combustibles était mû à grande vitesse, toujours la même, par la chute d'un poids. Un manomètre décelait l'inflammation. Il était constitué par un disque d'acier déformable placé à l'extrémité d'un tube de silice de faible longueur et d'assez gros diamètre (2,5 cm.) soudé au pyromètre. Les déformations du disque étaient transmises à un miroir concave par un dispositif de faible inertie. Le miroir donnait l'image d'un point lumineux sur un tambour tournant à une vitesse constante et recouvert d'un papier photographique. Cela permettait l'enregistrement de la pression en fonction du temps. Cet appareil, très sensible il est vrai, a dû cependant donner des indications très différentes suivant que la flamme remontait du pyromètre jusqu'aux gaz froids contenus dans le tube de branchement du manographe ou bien que la flamme s'éteignait avant d'y arriver. Ce dernier cas se présentait en particulier pour tous les mélanges de concentration non comprise à l'intérieur des limites d'inflammabilité, déterminées à la température ordinaire.

Aussi Taffanel et Le Floch ont-ils trouvé, pour chaque gaz combustible, des températures d'inflammation qui croissent très rapidement au voisinage de ces limites, et n'ont pas décelé de flamme au delà, alors que de tels mélanges sont combustibles à

des températures voisines de celles auxquelles étaient faits leurs essais. Ainsi, dans le cas des mélanges d'oxyde de carbone et d'air, les courbes de températures d'inflammation qu'ils ont tracées, en fonction de la concentration en combustible, semblent admettre comme asymptote une parallèle à l'axe des ordonnées située aux environs de la concentration de 70 p. 100 d'oxyde de carbone. Or, White (34) donne comme limite supérieure d'inflammabilité des mêmes mélanges à la *température ordinaire*, dans un tube de 2,5 cm. de diamètre, cette même concentration de 70 p. 100. Il semble donc que le manomètre de Taffanel et Le Floch ait indiqué non pas la flamme dans le matras de combustion, mais la déflagration des gaz froids contenus dans la chambre manométrique, puisque l'inflammation n'a été décelée que lorsque les mélanges étaient combustibles à la température ordinaire.

Mason et Wheeler (6) ont employé un dispositif à peu près analogue. Ils faisaient le vide dans leur récipient de combustion, non plus au moyen de la trompe à eau, mais à l'aide d'une pompe à huile. Leur manomètre enregistreur était relié à ce récipient par un tube étroit, empêchant la flamme de remonter jusqu'à lui. Les indications du manomètre étaient contrôlées par l'observation visuelle de la flamme. Sur le cylindre s'inscrivaient les vibrations d'un diapason, afin de mesurer, de façon très précise, les retards à l'inflammation.

§ 3. — Description de l'appareil utilisé pour nos déterminations.

(Figures 2 et 3.)

Le *pyromètre* (fig. 2) est un cylindre *R* en verre pyrex ou en silice *transparente* permettant l'observation directe de la flamme. Ce cylindre a 12,5 cm. de longueur et 3,2 cm. de diamètre intérieur. Il est fermé à une extrémité et muni à l'autre de deux tubulures. L'une, de 8 mm. de diamètre intérieur, est reliée aux appareils destinés à faire le vide. L'autre, semi-capillaire de 1,5 mm. de diamètre sert à l'introduction du mélange combustible et empêche la flamme de remonter vers le réservoir où est emmagasiné le mélange.

Ce récipient de combustion est entouré d'un manchon d'acier un peu plus long que lui et destiné à uniformiser la température.

Le tout est placé au centre d'un four électrique tubulaire F (fig. 3). Ce four est assez long pour que la totalité du manchon d'acier, qui a 18 cm., se trouve situé dans sa partie centrale. Dans ces conditions, la soudure d'un couple thermoélectrique,

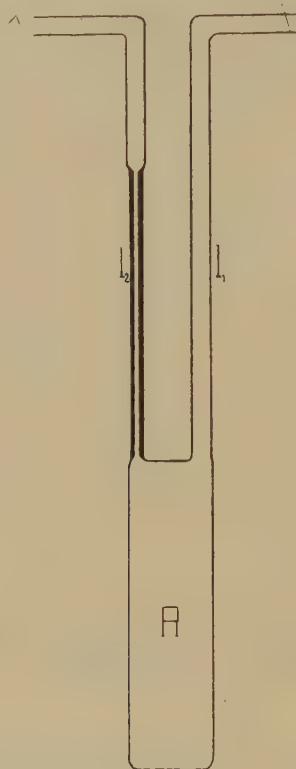


Fig. 2.

déplacée le long d'une génératrice du cylindre d'acier, n'a indiqué aucune variation de température. Celle-ci est mesurée au moyen d'un couple platine-platine rhodié, relié à un millivoltmètre G . Pour porter le récipient R à une température donnée θ , on le chauffe au préalable à une température supérieure d'une dizaine de degrés; puis on diminue l'intensité du courant de chauffage de manière à obtenir un refroidissement de 1° par minute. On introduit le mélange lorsque le millivoltmètre indique la température θ .

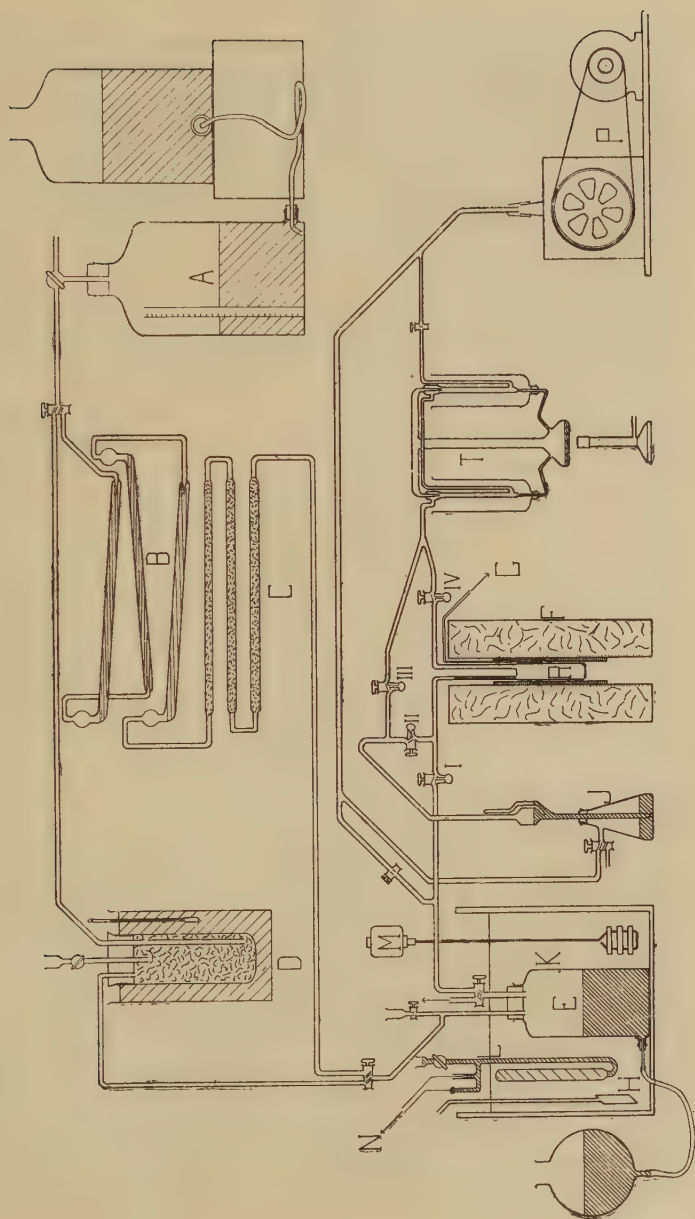


Fig. 3.

Dans ces conditions, le récipient de combustion est toujours en équilibre de température avec le manchon d'acier qui l'entoure.

Le vide est fait dans *R* au moyen d'une trompe double à vapeur de mercure *T* (35), fonctionnant sur le vide préliminaire de la pompe à huile *P*. La pression est mesurée au moyen d'une jauge de Mac-Leod *J*, de 250 cm³ de capacité. Après quarante minutes de fonctionnement de la trompe *T*, la pression indiquée par la jauge située au delà du récipient de combustion, est de 1/10.000 mm. de mercure.

Les tubes raccordant la trompe double et la pompe à huile au pyromètre sont aussi courts que possible et d'un assez gros diamètre intérieur (11 à 12 mm.). Les robinets, étanches au vide, ont des voies de 5 mm.

L'appareil ne comporte pas, sauf dans quelques essais préliminaires, de dispositif manométrique pour déceler la flamme. Ces appareils ne peuvent en effet être reliés au pyromètre que par un tube capillaire, si l'on veut éviter l'arrivée de la flamme jusque dans la chambre manométrique. Mais alors les variations de pression sont très fortement amorties; de plus il serait à peu près impossible de réaliser un vide un peu poussé dans l'appareil. Dans le cas des mélanges peu riches en combustible ou en oxygène, qui ne donnent que de faibles variations de pression en brûlant, les indications du manomètre sont incertaines.

En utilisant des récipients de combustion transparents (verre pyrex ou quartz), nous avons pu observer la flamme, généralement bien visible, au moins dans l'obscurité.

Le mélange est préparé dans un gazomètre à eau *A*, de 20 litres de capacité. De là, les gaz peuvent être dirigés soit à travers un appareil *D* renfermant de la ponce humide, soit à travers les groupes de sécheurs *B* et *C*, suivant que l'on désire des gaz contenant une quantité connue de vapeur d'eau ou des gaz secs.

La dessiccation des mélanges se fait par passage, à la vitesse de 300 cm³ à l'heure, à travers trois laveurs de Guichard (36) *B* à acide sulfurique concentré de 60 cm. de longueur, et ensuite à travers trois tubes *C*, de même longueur, remplis d'anhydride phosphorique. Si l'acide sulfurique est fréquemment renouvelé, la dessiccation par les laveurs *B* est telle, qu'après trois mois de fonctionnement (400 litres de gaz), seul l'anhydride phosphorique du premier des trois tubes *C* a dû être changé.

Les gaz sont ensuite envoyés dans un gazomètre à mercure *E*,

de deux litres de capacité. De là, un robinet à deux directions permet de les diriger soit sur la cuve à mercure aux fins d'analyse, soit dans le récipient de combustion.

Pour ajouter au mélange une quantité connue de vapeur d'eau, les gaz, après passage à travers l'appareil *D*, maintenu à une température fixe entre 40° et 60°, arrivent dans le gazomètre à mercure *E* qui contient, dans ce cas, un peu d'eau. Ce gazomètre est placé dans le thermostat *K* rempli d'eau et maintenu, à 1/10° de degré près, à la température correspondant à la tension de vapeur d'eau que l'on désire obtenir dans le mélange. Un régulateur dilatométrique à mercure et toluène *L* interrompt et rétablit par l'intermédiaire du relais électromagnétique *N*, le courant électrique qui passe dans la plaque chauffante *H*. Les gaz sont maintenus au moins douze heures à la température désirée, avant de servir aux mesures.

§ 4. — Mode opératoire.

Pour déterminer la température d'inflammation d'un mélange, nous avons toujours opéré de la manière suivante. Le four est porté à une température donnée, avec les précautions indiquées plus haut. Pendant ce temps, le vide est fait dans le récipient de combustion, d'abord directement à l'aide de la pompe à huile, jusqu'à ce que la pression soit de l'ordre du millimètre, ce qui demande moins d'une minute. On branche alors la trompe à vapeur de mercure en ouvrant le robinet IV, et on relie la jauge au récipient de combustion en ouvrant le robinet II. Le robinet III reste généralement fermé, et ne sert qu'à des vérifications d'étanchéité de l'appareil. Lorsque la jauge *J* indique la pression que l'on désire obtenir dans le récipient, on ferme les robinets II et IV, on ouvre le robinet I, mettant en communication le gazomètre *E* avec *R*, et on le referme aussitôt. La durée d'ouverture du robinet I est d'au moins 1/4 de seconde. Un manomètre enregistreur branché dans certains essais préliminaires, a montré que ce temps était suffisant pour que le récipient fût, avant la fermeture du robinet, rempli de gaz en équilibre de pression avec le gazomètre *E* (pression atmosphérique). Le remplissage est cependant assez lent pour que, au moment où cet équilibre de pression est réalisé, les gaz contenus dans *R* soient en équilibre de température avec ce récipient.

Sitôt le mélange introduit, on observe s'il s'enflamme ou non. S'il s'enflamme, on recommence l'opération à des températures de plus en plus basses, distantes d'environ 5° , jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus l'inflammation. Lorsque le mélange ne s'enflamme pas, on opère de même par températures croissantes. On réalise toujours au préalable la même pression dans le récipient de combustion.

Nous avons obtenu ainsi deux températures distantes de quatre à cinq degrés. Pour la plus élevée, il y a toujours inflammation, pour la plus basse, jamais. La moyenne de ces deux valeurs est considérée comme la température d'inflammation du mélange.

CHAPITRE II.

TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION DES MÉLANGES À BASE D'HYDROGÈNE.

Les divergences entre les températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'air ou d'oxygène trouvées par les différents expérimentateurs, divergences dont nous avons donné un exemple dans l'introduction, nous ont incité à reprendre ces déterminations. Les résultats que nous avons obtenus, nous ont conduit à étudier l'influence, sur ces températures d'inflammation, de gaz inertes (azote, argon, anhydride carbonique), de petites quantités de gaz provenant d'une combustion précédente, de la vapeur d'eau et du volume du récipient.

§ 1^{er}. — Mélange hydrogène-air (1^a).

L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène électrolytique commercial. À la sortie de la bouteille, il est purifié par passage à travers des barboteurs contenant : de la potasse, du permanganate alcalin et du permanganate acide, puis est envoyé dans le gazomètre A. L'air nécessaire pour obtenir le mélange désiré, est ensuite introduit dans A, en abaissant le second flacon du gazomètre. Cet air est débarrassé du gaz carbonique qu'il contient, par barbotage dans plusieurs laveurs à potasse.

Les premières déterminations ont été faites sur des mélanges de concentration croissante en hydrogène et *soigneusement desséchés*. La *pression dans le récipient de combustion*, avant l'introduction du mélange, a toujours été de $1/10^4$ millimètre de mercure.

La composition de chaque mélange a été déterminée avec précision de la manière suivante :

1° L'hydrogène était dosé par eudiométrie, après addition

d'oxygène, lorsque le mélange ne contenait pas assez d'air pour l'oxydation totale. Ce dosage eudiométrique a toujours été possible, car nous n'avons pu faire de déterminations de températures d'inflammation avec des mélanges dont la teneur en hydrogène était plus faible que celle de la limite inférieure d'inflammabilité. D'après Teclu (37), la concentration minimum nécessaire pour la propagation de la flamme, de haut en bas, à la température ordinaire, dans un tube de 1,4 cm. de diamètre, est de 9,73 p. 100 d'hydrogène. D'après White (34), dans un tube de 2 cm. 5, elle est de 9,40 p. 100, entre 15 et 20° C. Or le mélange le plus dilué, que nous avons enflammé, contenait 10,10 p. 100 d'hydrogène.

2° Le dosage de l'oxygène était fait par absorption au pyrogallate de potassium.

Le tableau I donne les résultats de nos mesures. La composition de chaque mélange est caractérisée par sa teneur volumétrique en hydrogène. Les températures sont données en degrés centigrades.

TABLEAU I.

Températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'air.

H ² p. 100 en volumes :												
10,10	14,30	19,90	24,30	29,70	35,85	42,90	47,20	58,80	68,85	79,40	90,45	
Températures :												
456°	460°	462°	465°	468°	471°	475°	477°	482°	496°	514°	540°	

Ces valeurs sont portées sur la courbe I de la figure 4. De 10 à environ 60 p. 100 d'hydrogène, la température d'inflammation est une fonction linéaire de la concentration. Au delà, la courbe s'incurve, et les températures croissent de plus en plus rapidement.

Cette concentration de 60 p. 100 d'hydrogène est assez voisine de la limite supérieure d'inflammabilité à la température ordinaire, dans les conditions où nous avons opéré (d'après Berl et Fischer (39) : 64,5 p. 100 dans une pipette en verre de 50 cm³).

Les limites d'inflammabilité des mélanges d'air et de gaz combustibles s'écartent l'une de l'autre, lorsqu'on élève la température. Roskowski (38) l'a montré entre 15 et 100°, dans le cas

des mélanges d'air avec l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou le méthane. Plus récemment, White (34) a donné, pour un grand nombre de mélanges d'air et de gaz combustibles, les variations, en fonction de la température, des concentrations limites de

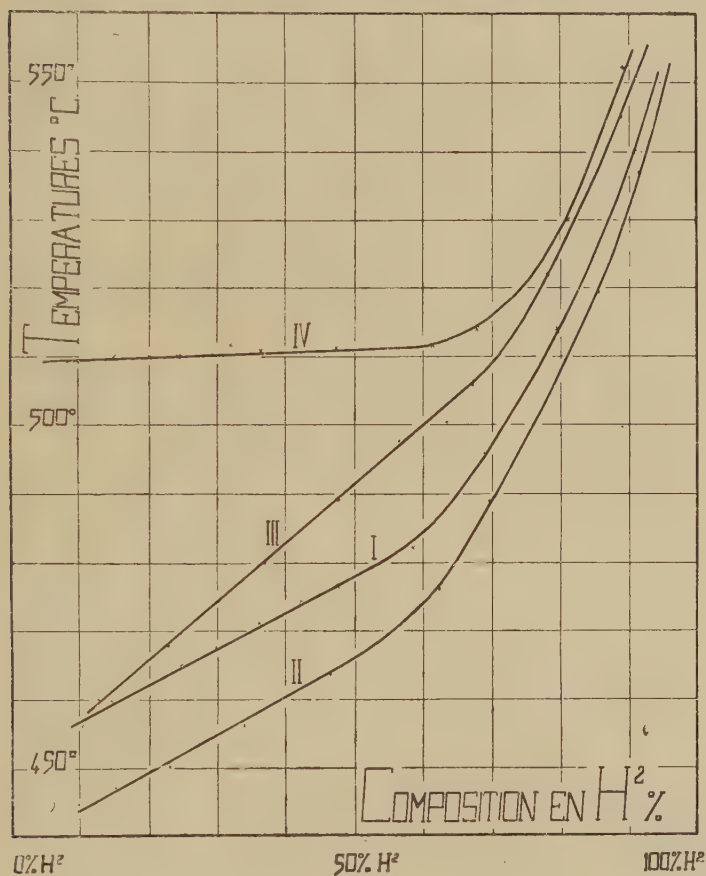


Fig. 4.

propagation de la flamme, de haut en bas, dans un tube de 2 cm. 5 de diamètre. Dans le cas des mélanges d'hydrogène et d'air, ces limites sont :

A 17° : 9,4 et 71,5 p. 100;

A 100° : 8,8 et 73,5 p. 100;

J. 230-30.

A 200° : 7,9 et 76 p. 100;

A 300° : 7,1 et 79 p. 100;

A 400° : 6,3 et 81,5 p. 100.

Le mélange à 81,5 p. 100 d'hydrogène a pour température d'inflammation : 517°. Aux environs de cette température, la limite supérieure d'inflammabilité doit être à une concentration encore plus élevée, puisque l'inflammation d'un mélange titrant 90,45 p. 100 a été obtenue à 540°. Un tel mélange, qui jusqu'à présent était considéré comme incombustible, donne une flamme assez brillante, bien visible, malgré l'incandescence du récipient de combustion et des parois du four.

La détermination des températures d'inflammation de mélanges contenant moins de 10 p. 100 d'hydrogène n'a pu être faite, parce que la flamme de ces mélanges est très difficilement visible, même dans l'obscurité complète.

Les retards à l'inflammation ne sont jamais considérables. Ils varient de 0,25 à 1,5 seconde, suivant que l'on est au voisinage du mélange théorique ou que l'on s'en éloigne.

Nos résultats sont différents de ceux de la plupart des chercheurs qui nous ont précédés. Seuls concordent avec les nôtres, les chiffres suivants :

470°, obtenu par Holm (18), au moyen de la méthode du tube concentrique, 410° et 460°, déterminés par Tizard (14) pour les mélanges à 29 et 53 p. 100 d'hydrogène, par la méthode de compression adiabatique, à condition d'admettre que le calcul de la température, au moyen de la pression finale mesurée, donne des résultats trop faibles.

Les chiffres obtenus par Dixon et ses collaborateurs (11), (13), au moyen de la compression adiabatique (la température étant calculée à l'aide du taux de compression) se sont peu à peu rapprochés des nôtres au fur et à mesure des modifications de l'appareil. Les températures d'inflammation du mélange à 20 p. 100 d'hydrogène, trouvées successivement, sont : 507°, 472°, 458°. Le mélange à 9 p. 100 d'hydrogène s'enflamme, dans un de leurs derniers appareils à 468°.

Les autres résultats sont très éloignés des nôtres. Quelques-uns sont inférieurs. Fiesel (40), plongeant brusquement un ballon contenant divers mélanges d'hydrogène et d'oxygène, dans une étuve à température constante a obtenu des températures d'inflam-

mation variant de $397,5^{\circ}$ à 412° . Mais la plupart sont nettement supérieurs.

Nous avons cherché à expliquer les différences entre nos chiffres et ceux des autres expérimentateurs, qui avaient employé la même méthode.

Taffanel et Le Floch donnent des courbes de températures d'inflammation d'aspect très différent suivant le volume de leur matras de combustion. Dans un matras de 350 cm^3 , la température ne varie pas avec la concentration et est voisine de 600° . Avec des matras de 15 et 9 cm^3 , les courbes présentent un minimum très accentué au voisinage de la concentration du mélange théorique : $2\text{H}^2 + \text{O}^2 + 4\text{N}^2$; pour des mélanges plus ou moins riches en combustible, la température s'élève très rapidement. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe réservé à l'influence du volume de l'enceinte de combustion. Taffanel et Le Floch ne précisent pas quel dispositif leur servait à faire le vide dans leur matras.

Mallard et Le Chatelier avaient trouvé, pour le mélange à 30 p. 100 d'hydrogène, un certain nombre d'intervalles de températures dont la moyenne est : $550\text{--}560^{\circ}$, et pour le mélange à 70 p. 100, l'intervalle : $530\text{--}570^{\circ}$. Leurs mélanges préparés sur la cuve à eau étaient « à peu près saturés d'humidité ». Le vide était fait, au préalable, dans le pyromètre, au moyen de la trompe à eau.

Or, nos premiers essais d'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'air avaient été faits en aspirant les gaz brûlés uniquement au moyen de la pompe à huile. Nous avons tout de suite constaté qu'il était impossible d'obtenir des résultats concordants, lorsque variait le régime de marche de la pompe. Nos températures d'inflammation dépendaient donc de la pression de gaz brûlés, provenant de la combustion précédente, qui subsistait dans le récipient. C'est pour cette raison que furent adjointes à l'appareil une trompe à vapeur de mercure et une jauge de MacLeod. Nous avons alors déterminé les températures d'inflammation d'un mélange, en réalisant dans le récipient, une pression de gaz brûlés de plus en plus faible, jusqu'à ce que nous eûmes obtenu la même température pour deux pressions dont l'une était dix fois plus petite que l'autre. Nous avons toujours obtenu la flamme aux mêmes températures, lorsque le vide était de $1/1.000$ ou de $1/10.000\text{ mm.}$ de mercure. Il nous était permis de supposer

qu'au-dessus de cette valeur, la pression initiale n'avait plus d'influence sur la température d'inflammation. Nous avons vu que les déterminations résumées dans le tableau I ont été faites en aspirant les gaz brûlés, jusqu'à ne laisser subsister qu'une pression de $1/10.000$ mm.

Il était à prévoir, dans ces conditions, qu'en réalisant, dans notre pyromètre, une pression de gaz brûlés du même ordre que celle que Mallard et Le Chatelier avaient pu obtenir avec la trompe à eau, nous obtiendrions des températures plus élevées que celles du tableau I.

Aussi avons-nous entrepris des recherches en faisant varier, pour divers mélanges d'air et d'hydrogène, la pression dans notre récipient de combustion. Après avoir obtenu la flamme, nous réalisions l'une des pressions suivantes : $1/100$, $1/10$, 1 , 10 , 20 millimètres de mercure, et, dans chaque cas, nous déterminions la température d'inflammation.

§ 2. — Influence de la pression de gaz brûlés résiduels (2^a).

Nous avons fait ces déterminations pour quatre mélanges. Pour l'un d'eux (mélange à 50, 40 p. 100) une seconde série de mesure a été faite en laissant dans le récipient une faible *pression d'air* et non de gaz brûlés. Pour éliminer ceux-ci, on obtenait, au moyen de la pompe à huile, un vide $1/10$ mm., on introduisait de l'air que l'on extrayait ensuite de la même manière. Cette opération était répétée trois fois, puis, après un quatrième remplissage, la pression d'air désirée ($1/100$, $1/10$... 20 mm.) était réalisée.

Le tableau II donne les températures d'inflammation de ce mélange dans ces différentes conditions :

La présence, dans le récipient de combustion, de notables quantités d'*air atmosphérique* n'influe que peu sur les températures d'inflammation du mélange. Mais cet air est impur; il contient de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique. Nous avons fait quelques essais en réalisant, dans notre récipient, une pression d'air préalablement desséché et débarrassé de gaz carbonique. Nous avons constaté que la température d'inflammation du

(22) M. PRISTEN et P. LAFFITTE, *Comptes Rendus*, 188 (1929), 397.

mélange à 48,35 p. 100 d'hydrogène est 482°, pour une pression d'air pur et sec de 20 mm., 478°, pour 10 mm. et 476°, pour 1 mm. comme pour 1/10³ mm. Le mélange à 19,30 p. 100 s'enflamme à 462°, lorsque le vide réalisé au préalable est de 1/10⁴, et à 468°, si la pression d'air sec est de 20 millimètres

TABLEAU II.

Influence de la pression d'air ou de gaz brûlés subsistant dans le pyromètre (mélange à 50,40 p. 100 H²).

PRESSION INITIALE....		1/10 ⁴ .	1/100.	1/10.	1.	10.	20 mm. Hg.
Températures d'inflammation :	Pression de gaz brûlés :	478°	485°	494°	505°	519°	538°
	Pression d'air :	478°	480°	482°	483°	485°	489°

Le tableau III montre l'influence des gaz brûlés pour les trois autres mélanges étudiés.

TABLEAU III.

Influence de la pression de gaz brûlés (mélanges hydrogène-air).

PRESSION INITIALE.....		10 ⁻⁴ .	10 ⁻³ .	0,1.	1.	10.	20 mm. Hg
Températures d'in- flammation.....	H ² p. 100.						
	18,10	462°	469°	483°	496°	510°	"
	37,95	472°	477°	486°	499°	516°	537°
	68,60	493°	500°	511°	524°	542°	554°

Les gaz brûlés ont donc une influence considérable sur les températures d'inflammation. Cela explique les différences entre les températures du tableau I, et celles trouvées par Mallard et Le Chatelier. Ceux-ci faisaient le vide avec la trompe à eau; ils devaient donc laisser dans leur pyromètre, une pression de gaz

brûlés d'au moins 15 mm. A ces pressions, nos chiffres ne diffèrent des leurs que de 20° environ. D'autre part, leurs gaz étaient saturés de vapeur d'eau; les nôtres soigneusement desséchés. Nous avons constaté que deux mélanges tenant 14,15 et 38,20 p. 100 d'hydrogène dilués par 2,8 p. 100 de vapeur d'eau, ont leurs températures d'inflammation élevées de 23 et 27°, lorsque le vide réalisé au préalable est de 1/1.000 mm.

§ 3. — Influence des gaz diluants.

Pour déterminer l'influence de l'azote de l'air sur les températures d'inflammation des mélanges précédents, nous avons entrepris l'étude d'autres mélanges hydrogène-oxygène-azote, contenant des quantités de plus en plus faibles d'azote. Une première série de mesures a été faite avec des mélanges contenant des volumes égaux d'azote et d'oxygène, et plus ou moins riches en hydrogène. Les températures d'inflammation de ces mélanges soigneusement desséchés sont données dans le tableau IV et représentées par la courbe II de la figure 4.

TABLEAU IV.

*Températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène
et de volumes égaux d'oxygène et d'azote.*

H ² p. 100	9,70	15,20	23,50	34,50	46,40	62,40	69,65	85,60	91,35
Températures	445°	447°	450°	456°	464°	476°	489°	519°	537°

Quelques essais ont été faits ensuite avec un mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, contenant 3 volumes d'azote pour 7 volumes d'oxygène. Mais les vitesses de propagation de la flamme dans de tels mélanges sont trop grandes (jusqu'à 20 m. s. pour le mélange théorique) et les retards à l'inflammation trop faibles, pour permettre de refermer le robinet d'admission des gaz dans l'enceinte, avant que la flamme n'ait remonté la canalisation et ne soit parvenue au gazomètre *E* qui explose. Trois explosions successives, malgré l'interposition, dans les canalisations, de

tubes semi-capillaires et de toiles de cuivre, ne nous ont pas permis de poursuivre ces expériences.

La comparaison des chiffres des tableaux I et IV montre cependant qu'un mélange contenant des volumes d'hydrogène et d'oxygène dans le même rapport s'enflamme à des températures extrêmement voisines, qu'il soit dilué d'un volume d'azote égal à une fois ou à quatre fois son volume d'oxygène.

Ainsi, le mélange contenant deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène s'enflamme, dans le cas des mélanges avec l'air (mélange à 28,70 p. 100 d'hydrogène) à 467°, dans le cas des mélanges contenant autant d'azote que d'oxygène (mélange à 50 p. 100 d'hydrogène) à 466°.

Ces résultats confirmeraient donc les expériences de Mallard et Le Chatelier, qui, ayant obtenu les mêmes températures (voisines de 555°) pour le mélange en proportions théoriques d'air et d'hydrogène, ainsi que pour celui d'oxygène et d'hydrogène, étaient arrivés à cette conclusion, que « l'addition au gaz tonnant, d'un volume même considérable de gaz inerte, modifie peu ou point la température d'inflammation ».

§ 4. — Mélanges hydrogène-oxygène-argon.

Nous avons alors remplacé l'azote de l'air par un volume égal d'argon. Cet argon contenait 0,1 p. 100 d'oxygène et 4,9 p. 100 d'azote. Les expériences rapportées dans le paragraphe précédent, montrant que l'azote ne joue pas un rôle important dans l'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'oxygène, nous avons jugé inutile de purifier l'argon commercial. Nous nous sommes simplement préoccupés de préparer un mélange contenant toujours 21 volumes d'oxygène pour 79 volumes de gaz inertes (c'est-à-dire environ 4 volumes d'azote et 75 volumes d'argon).

Les températures d'inflammation de ces mélanges sont données dans le tableau V et portées sur la courbe III de la figure 4 :

TABLEAU V.

Températures d'inflammation des mélanges hydrogène-oxygène-argon.

H ² p. 100	12,55	22,45	37,00	47,75	56,05	67,00	77,90	89,10
Températures.....	460°	468°	480°	489°	498°	506°	522°	545°

Ces chiffres sont très voisins de ceux obtenus pour les mélanges hydrogène-air. L'écart le plus considérable est de 16° pour une teneur d'environ 60 p. 100 d'hydrogène. Dans les vitesses de propagation de la flamme ou dans les pressions développées par l'explosion des mélanges d'hydrogène et d'oxygène, dilués de volumes égaux de divers gaz inertes, plusieurs auteurs ont constaté aussi de légers écarts. Ils les expliquent par les différences des chaleurs spécifiques de ces gaz inertes.

Nous avons poursuivi, dans le cas des mélanges hydrogène-oxygène-argon, l'étude de l'influence de faibles quantités de gaz brûlés. Voici, dans le tableau VI, les résultats de nos mesures sur deux de ces mélanges :

TABEAU VI.

Influence de la pression des gaz brûlés (mélanges hydrogène-oxygène-argon).

PRESSION INITIALE.	TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION.	
	MÉLANGE à 15,70 p. 100 H ² .	MÉLANGE à 38,00 p. 100 H ² .
1/10 ⁴ mm. Hg.....	463°	482°
1/100	470°	488°
1/10	481°	496°
1	492°	504°
10	503°	519°
20	522°	545°

On voit que les gaz brûlés ont ici aussi une action notable. L'élévation de température, due à une certaine quantité de gaz brûlés, est du même ordre de grandeur qu'avec les mélanges hydrogène-air.

§ 5. — Mélanges hydrogène-oxygène-anhydride carbonique.

Nous avons ensuite substitué à l'azote de l'air un volume égal de gaz carbonique, et déterminé les températures d'inflammation des mélanges ainsi obtenus.

L'anhydride carbonique était dosé par absorption à la potasse. Notre appareil ne comportait aucun raccord en caoutchouc, afin

d'éviter toute perte de gaz par diffusion. Le mélange d'oxygène et d'anhydride carbonique, préparé dans le gazomètre A, a toujours conservé la même composition.

TABLEAU VII.

Températures d'inflammation des mélanges hydrogène-oxygène-gaz carbonique.

H ² p. 100 :													
6,80	14,90	20,05	24,55	31,85	36,50	47,60	54,55	61,50	67,85	73,90	81,85	89,20	
Températures :													
509°	510°	510°	510°	512°	511°	511°	513°	511°	514°	519°	530°	552°	

Comme le montrent le tableau VII et la courbe IV de la figure 4, la présence d'anhydride carbonique modifie notablement les températures d'inflammation des mélanges à faible teneur en hydrogène. La flamme n'a plus du tout le même aspect que celle des mélanges air-hydrogène ou hydrogène-oxygène-argon. Plus brillante, elle est de couleur violette au lieu d'être blanchâtre. En outre, les parois du récipient de combustion se recouvrent peu à peu d'un léger dépôt de carbone, qui semble ne pouvoir provenir que de la réduction, dans la flamme, du gaz carbonique.

Les mélanges à forte concentration en hydrogène ne sont que peu influencés par la présence d'anhydride carbonique, d'ailleurs en moins grande quantité au fur et à mesure que les mélanges sont plus riches en hydrogène.

Mallard et Le Chatelier ont constaté que « l'addition de quantités notables d'acide carbonique paraît élever la température d'inflammation de manière assez sensible ». Ils avaient obtenu plutôt une élévation de la limite supérieure de la température d'inflammation qu'une élévation des deux températures limites qu'ils déterminaient. Ils ont en effet donné l'intervalle : 562°-592°, lorsque le mélange théorique d'hydrogène et d'oxygène était dilué de son volume de gaz carbonique, alors que ce mélange non dilué s'enflammait d'après eux dans l'intervalle : 550°-560°. Nos recherches montrent qu'il s'agit bien d'une élévation nette de la température d'inflammation, élévation d'autant plus consi-

dérable que la quantité de gaz carbonique contenue dans le mélange est plus grande.

L'étude de l'influence des gaz brûlés résiduels (tableau VIII) a montré qu'ici encore ces gaz élevaient fortement la température d'inflammation, moins cependant que dans le cas des mélanges précédents.

La présence d'une faible pression d'air non débarrassé des impuretés qu'il contient, n'influe que très peu. Si cet air est sec, et sans gaz carbonique, il ne fait pas varier la température d'inflammation. Ainsi, le mélange à 17,55 p. 100 d'hydrogène, s'enflamme à 514°, lorsque la pression d'air sec et pur, réalisée au préalable dans le récipient, est de 20 millimètres.

TABLEAU VIII.

Influence de la pression de gaz brûlés ou d'air (mélanges hydrogène-oxygène-gaz carbonique).

PRESSION INITIALE.	TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION.		
	MÉLANGE à 39,70 p. 100 H ² .		MÉLANGE à 17,55 p. 100 H ² .
	Gaz brûlés.	Air.	Gaz brûlés.
1/10 ⁰	514°	514°	512°
1/100.....	517°	514°	517°
1/10.....	523°	515°	522°
1.....	527°	517°	525°
10.....	533°	521°	531°
20.....	540°	525°	538°

§ 6. — Influence du récipient (3_a).

La plupart des déterminations faites sur les mélanges à base d'hydrogène l'ont été dans un récipient en verre pyrex. Toutefois, pour d'autres mélanges moins facilement inflammables, nous avons eu besoin d'un récipient en quartz. Nous avons fait un certain nombre de mesures sur l'hydrogène avec ce récipient et avons toujours trouvé les mêmes résultats, avec le quartz comme avec le verre. Il faut donc admettre que *la nature des parois*

(3a) P. LAFFITE et M. PRETTE, *Bul. Soc. Chim.* [IV], 45 (1929), 785.

ne joue aucun rôle, dans les conditions où nous avons opéré, c'est-à-dire : par la méthode du pyromètre et quand la pression dans cet appareil est rigoureusement définie. Il n'en est certainement pas de même lorsque l'on étudie l'inflammation par une autre méthode, en particulier par une méthode comportant un courant régulier de gaz. Dans ce cas les parois, suivant leur nature, pourront adsorber des quantités de gaz brûlés plus ou moins grandes, et les températures d'inflammation dépendront de cette quantité de gaz brûlés. C'est ce qui a été constaté tout récemment par Aleya et Haber (60) avec l'appareil de Goldmann (19).

Taffanel et Le Floch ont trouvé, en faisant varier le volume de leurs matras de combustion, des chiffres très différents. Le tableau IX donne, pour quelques mélanges, les températures d'inflammation lues sur les courbes qu'ils ont publiées pour chaque matras, car les chiffres qu'ils ont donnés ne concordent pas toujours avec ces courbes :

TABLEAU IX.

Résultats de Taffanel et Le Floch sur l'influence du volume.

H ² p. 100.	VOLUME DU RÉCIPIENT.		
	350 cm ³ .	15 cm ³ .	9 cm ³ .
20 p. 100.....	600°	725°	645°
30 p. 100.....	600°	610°	625°
50 p. 100.....	600°	690°	710°

Nous avons, pour plusieurs mélanges, déterminé les températures d'inflammation dans deux récipients en verre pyrex :

1° Le premier, le récipient usuel, mesure 12,5 cm. sur 3,2 cm., ce qui lui donne un volume d'environ 100,5 cm³.

2° Le second, plus petit, a le même diamètre mais 3 centimètres de hauteur seulement, il a donc un volume de 24 cm³.

Le tableau X donne les résultats de nos mesures avec des mélanges d'air et d'hydrogène et des mélanges hydrogène-oxygène-gaz carbonique :

TABLEAU X.

Influence nulle du volume du récipient sur les températures d'inflammation

COMPOSITION DU MÉLANGE.				TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION.	
u ² p. 100.	o ² p. 100.	N ² p. 100.	co ² p. 100.	Récipient de 100 cm ³ .	Récipient de 24 cm ³ .
39,70	12,65	"	47,65	512°	513°
70,30	6,25	"	23,45	518°	519°
26,25	15,50	58,25	"	466°	465°
49,30	10,65	40,05	"	478°	479°
67,70	6,8)	25,50	"	494°	493°

Ces chiffres montrent que l'influence du volume du récipient est négligeable, dans les conditions où nous avons opéré (gaz soigneusement desséchés, vide préliminaire de 1/10.000 mm. dans le récipient). Nous avons, par un examen rapide, constaté qu'il en était de même avec des gaz humides, ou lorsqu'on laisse une pression assez forte de gaz brûlés dans le pyromètre.

Le tableau IX indique que Taffanel et Le Floch ont, au contraire, observé une influence considérable du volume du récipient pour les mélanges de composition voisine des limites d'inflammabilité à la température ordinaire. Nous avons vu que leur appareil ne comportait aucun dispositif empêchant la flamme de remonter jusqu'à leur manomètre, et qu'ils ont enregistré la déflagration dans ce manomètre et non dans leur matras de combustion. On sait que, dans le cas des mélanges proches de la composition théorique, il suffit, pour produire l'inflammation à la température ordinaire, d'une quantité d'énergie moins grande que celle exigée par les mélanges voisins des limites d'inflammabilité. Ici, l'énergie nécessaire à l'inflammation des gaz froids contenus dans la chambre manométrique est fournie par la combustion vive des gaz contenus dans le matras. Cette énergie est fonction du volume de ce matras et de la température à laquelle se produit la combustion vive. Pour les mélanges peu inflammables, la déflagration des gaz froids contenus dans le manomètre aura lieu lorsque le matras sera à une température d'autant plus élevée que son volume est plus petit. Cela explique les différences de plus de 100° obte-

nues par Taffanel pour certains mélanges, alors que les mélanges très inflammables ont d'après lui des températures d'inflammation très voisines, quel que soit le volume du récipient de combustion.

En résumé, nous avons déterminé, en fonction de la concentration volumétrique en gaz combustible, les courbes des températures d'inflammation des mélanges d'hydrogène avec les mélanges comburants suivants : air, mélange à volumes égaux d'oxygène et d'azote, mélanges d'oxygène et d'argon ou de gaz carbonique contenant autant d'oxygène que l'air.

Les résultats que nous avons obtenus étant assez éloignés de la plupart de ceux des autres expérimentateurs, nous avons pu expliquer quelques-unes de ces divergences par l'influence, sur les températures d'inflammation, d'une faible pression de gaz provenant d'une combustion précédente, qui subsiste dans le récipient lorsqu'on y introduit un tel mélange. Enfin nous avons montré que l'influence sur les températures d'inflammation, du volume et de la nature du récipient était nulle, dans les conditions où nous avons opéré.

CHAPITRE III.

TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION DES MÉLANGES

D'OXYDE DE CARBONE ET D'AIR.

Les températures d'inflammation des mélanges d'oxyde de carbone et d'air que donnent les différents expérimentateurs, sont peu nombreuses et assez discordantes. Mallard et Le Châtelier (2) ont étudié un seul de ces mélanges : celui à 30 p. 100 de gaz combustible, qui, d'après eux, s'enflamme entre 650° et 660°. D'après Taffanel et Le Floch (3), les mélanges contenant de 20 à 65 p. 100 d'oxyde de carbone auraient *tous* la même température d'inflammation : 610° dans un matras de 350 cm³, 625° dans un matras de 15 cm³, et 700° dans un matras de 9 cm³. Dixon (17) n'a étudié ces mélanges qu'à l'aide de la méthode du tube concentrique. Aussi avons-nous entrepris la détermination de la courbe des températures d'inflammation en fonction de la concentration en combustible.

§ 1^{er}. — Températures d'inflammation des mélanges soigneusement desséchés (*4_a*).

L'oxyde de carbone est préparé par action de l'acide sulfurique sur l'acide formique, vers 120°. Il est ensuite purifié par passage à travers des laveurs à potasse. La réaction, amorcée par chauffage, dégage assez de chaleur pour maintenir le ballon contenant l'acide sulfurique, à cette température de 120°.

Les mélanges sont analysés de la manière suivante :

1° L'oxygène est absorbé par le pyrogallate de potassium;

2° L'oxyde de carbone est dosé soit par combustion eudiométrique, lorsque les mélanges titrent plus de 15-16 p. 100 de ce corps, soit par absorption au chlorure cuproammonique dans

(4a) M. PRETTE et P. LAFFITTE, *Comptes Rendus*, 188 (1929), 1403.

le cas des mélanges dont la concentration en combustible est plus faible que la limite inférieure d'inflammabilité (16,3 p. 100 d'après White (34), pour la propagation de la flamme, de haut en bas, dans un tube de 2,5 cm. de diamètre).

Nos premières expériences ont montré qu'un mélange s'enflamme à la même température, lorsqu'on l'introduit dans un récipient où la pression était de 1/100 mm. ou de 1/10⁴ mm. Aussi les déterminations suivantes ont-elles été faites en aspirant les gaz brûlés jusqu'à laisser subsister une pression de 1/1.000 à 2/10.000 mm. de mercure.

Le récipient de combustion était en silice transparente, de mêmes dimensions que celui en pyrex généralement utilisé pour les mélanges air-hydrogène. Nous avons toujours opéré avec des gaz *soigneusement desséchés* comme il a été indiqué dans le premier chapitre.

Les résultats de nos déterminations sont donnés dans le tableau XI et portés sur la courbe de la figure 5 :

TABLEAU XI.

Températures d'inflammation des mélanges d'oxyde de carbone et d'air.

CO p. 100. :													
5,65	11,40	13,90	19,80	21,90	32,40	38,80	42,45	54,35	62,75	64,00	75,10	86,45	92,90
Températures :													
659°	656°	654°	655°	656°	657°	656°	657°	665°	675°	677°	687°	709°	727°

La courbe des températures d'inflammation présente un minimum pour une concentration en oxyde de carbone voisine de 20 p. 100 et une température de 655°.

Les mélanges contenant moins de 50 p. 100 de combustible s'enflamment tous dans un intervalle de cinq à six degrés, mais, aux concentrations plus élevées, les températures d'inflammation croissent de plus en plus rapidement.

La flamme, de couleur bleue, est toujours très brillante, beaucoup plus que celle des mélanges contenant de l'hydrogène. Aussi est-elle visible nettement, non seulement dans le cas des

très fortes concentrations en oxyde de carbone, mais encore avec les mélanges contenant deux à trois fois moins de combustible que la limite inférieure d'inflammabilité à la température ordinaire.



Fig. 5.

Une autre cause facilite l'observation de la flamme, c'est la durée de celle-ci. En effet, la vitesse de propagation de la flamme dans les mélanges air-oxyde de carbone est cinq à dix fois plus faible que celle des mélanges air-hydrogène de même concentration, surtout lorsque les gaz sont soigneusement deséchés.

Comme dans le cas de l'hydrogène, nous avons obtenu l'inflammation de mélanges à très forte teneur en oxyde de carbone (jusqu'à 92,90 p. 100). La flamme en est très nettement visible, bien que la combustion ne puisse provoquer la combinaison de plus de 4,2 p. 100 du volume gazeux, par suite de la faible quantité d'oxygène contenue. Il en est de même du mélange à 5,65 p. 100, qui donne une flamme encore bien nette. Ces deux mélanges sont tous deux bien au delà des limites d'inflammabilité à la température ordinaire. Le premier a une concentration en oxyde de carbone plus grande que la limite supérieure, le second une concentration trois fois plus faible que la limite inférieure. Ces limites sont, dans les conditions mentionnées à propos du dosage eudiométrique : 16,3 et 70 p. 100 à la température ordinaire, 11,4 et 77,5 p. 100 à 400°. Elles s'écartent donc encore, lorsque la température croît de 400° à 650°, puisque, vers cette température, le mélange à 5,65 p. 100 peut s'enflammer, et que, 70° plus haut, l'auto-inflammation du mélange à 92,90 p. 100 est possible.

Nos températures d'inflammation sont très voisines de celle trouvée par Mallard et Le Chatelier pour le mélange théorique, bien que ces auteurs aient opéré avec des gaz « à peu près saturés de vapeur d'eau ». Nous avons vu qu'ils ont obtenu l'intervalle 650°-660° pour le mélange à 30 p. 100 d'oxyde de carbone, comme pour le mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone à 70 p. 100 de combustible.

Taffanel et Le Floch, ainsi que nous l'avions mentionné au début de ce chapitre, ont trouvé des températures d'inflammation qui ne varient pas du tout avec la concentration en combustible et qui ne dépendent que du volume de leur pyromètre. Les objections que nous avons faites sur la valeur de leurs résultats dans le cas de l'hydrogène, sont valables ici aussi. Sauf ceux obtenus avec leur matras de 9 cm³, leurs chiffres sont nettement inférieurs aux nôtres. Bien qu'ils aient affirmé que la vapeur d'eau n'influe sur la température d'inflammation d'aucun mélange, nous verrons plus loin que ce doit être là la cause principale des différences entre nos résultats et les leurs.

Dixon (17), par la méthode du tube concentrique, trouve comme température d'inflammation de l'oxyde de carbone dans l'air : 685° avec 10 secondes de retard, 725° avec un retard de 0,5 seconde. Ces valeurs concordent avec nos températures d'inflammation des mélanges à forte concentration en combustible.

§ 2. — Retards à l'inflammation.

Non seulement la durée de la flamme est plus grande ici que dans le cas de l'hydrogène, mais les retards à l'inflammation sont nettement plus importants. Juste au-dessus de la température d'inflammation, la flamme ne se propage dans le récipient de combustion, que quatre à cinq secondes après l'introduction du mélange. Ce retard décroît assez rapidement lorsque l'on élève la température du récipient. Ainsi, un mélange à 32,40 p. 100 d'oxyde de carbone, qui ne s'enflamme pas à 655°, s'enflamme à 658° avec un retard de 4 secondes. A 660°, le retard est de 2 secondes, à 667° : 1 seconde, à 675° : 0,5 seconde; à 680° l'inflammation est presque immédiate.

En outre, durant cette période de pré-flamme, *les gaz combustibles deviennent lumineux* sitôt leur introduction dans le récipient de combustion. L'intensité de la luminosité croît jusqu'au moment où la flamme prend naissance. Quand il n'y a pas inflammation, cette luminosité se manifeste aussi. Son intensité, bien que plus faible, augmente tout d'abord, présente un maximum au bout de dix à vingt secondes, puis décroît lentement et, après environ deux minutes, rien n'est plus visible.

L'étude de cette oxydation lente lumineuse a nécessité la construction d'un dispositif spécial. Les résultats de nos observations sont exposés dans la deuxième partie de ce mémoire.

§ 3. — Influence des gaz brûlés résiduels sur la température d'inflammation.

Nous avons signalé au début de ce chapitre, que la température d'inflammation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'air ne variait pas lorsque nous réalisions des pressions initiales de 1/100 ou de 1/10.000 mm. dans l'enceinte de combustion. Il était à prévoir, dans ces conditions, que de faibles quantités de gaz provenant d'une combustion précédente, auraient ici moins d'influence.

Nous avons, comme dans le chapitre précédent mesuré, les températures d'inflammation de deux mélanges, après avoir réalisé,

dans le récipient, des pressions de plus en plus élevées de gaz brûlés. Le tableau XII donne les résultats trouvés :

TABLEAU XII.

Influence nulle d'une pression de gaz brûlés sur les températures d'inflammation des mélanges d'oxyde de carbone et d'air.

PRESSION INITIALE.....	1/10 ^e .	1/100.	1/10.	1.	10.	20 mm. Hg.
co p. 100						
22,10.....	654°	654°	654°	657°	656°	656°
57,20.....	669°	669°	668°	669°	666°	668°

On voit que, quelle que soit la pression de gaz brûlés, la température d'inflammation reste rigoureusement constante, aux erreurs d'expérience près.

La seule influence des gaz brûlés est de diminuer le retard à l'inflammation. Le mélange à 57,20 p. 100 s'enflamme à 671° au bout de quatre secondes, si le vide était de 1/10.000 mm. A la même température le retard n'est plus que de 1,5 seconde, si la pression dans le récipient était, au préalable, de 1/100 mm., et de une seconde avec une pression de 1/10 mm. Il n'est plus que d'une fraction de seconde à 670°, si la pression atteignait, au moment de l'introduction du mélange, une valeur de 10 à 20 millimètres. En même temps, la luminosité qui précède la flamme est moins intense, ainsi que celle qui se manifeste aux températures inférieures à la température d'inflammation.

Cela explique que Mallard et Le Chatelier n'aient pas signalé l'existence de ces retards, puisqu'ils laissaient dans leur pyromètre une pression d'au moins 10 millimètres.

§ 4. — Influence de la vapeur d'eau.

En 1880, Dixon (41) avait signalé l'influence considérable de la vapeur d'eau sur l'inflammabilité par l'étincelle électrique des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène. Ces recherches ont été reprises par Bone et ses collaborateurs (42), qui étudièrent

les spectres de flammes de ces mélanges secs et humides, e montrèrent qu'il est extrêmement difficile d'enflammer un mélange maintenu trois ans sur l'anhydride phosphorique. Tout récemment, Dixon (29), au moyen du tube concentrique, a obtenu des températures d'inflammation décroissantes, lorsque augmentait la quantité de vapeur d'eau ajoutée à l'oxyde de carbone.

Nous avons déterminé les températures d'inflammation de deux mélanges, après les avoir additionnés de quantités croissantes de vapeur d'eau.

TABLEAU XIII.

Influence de la vapeur d'eau.

CO p. 100 : 23,55	H ² O p. 100.....	0	1,50	2,25	3,30	4,15	5,60
	Températures.....	656°	648°	639°	630°	632°	633°
CO p. 100 : 61,90	H ² O p. 100.....	0	1,90	3,20	4,25	5,70	7,60
	Températures.....	672°	652°	640°	641°	641°	642°

Les concentrations en oxyde de carbone qui sont données dans ce tableau, sont les concentrations des mélanges *secs*; ces mélanges sont ensuite dilués de vapeur d'eau. La ligne supérieure du tableau donne la concentration en vapeur d'eau du nouveau mélange obtenu.

La présence de vapeur d'eau abaisse donc notablement la température d'inflammation. Taffanel et Le Floch, qui ont trouvé des résultats inférieurs à ceux que nous avons obtenus avec des mélanges soigneusement desséchés, emmagasinaient leurs gaz dans un gazomètre à eau. Ils affirment, d'ailleurs, qu'ils obtenaient les mêmes résultats en remplissant leur gazomètre (en acier) d'acide sulfurique concentré, ou en mettant dans leur matras de combustion de l'anhydride phosphorique.

§ 5. — Influence de l'hydrogène.

Il nous a suffi d'introduire dans un mélange d'air et d'oxyde de carbone une quantité d'hydrogène de l'ordre de 0,5 à 0,7

p. 100, pour obtenir un abaissement de la température d'inflammation de ce mélange de plus de 50° . Ainsi, le mélange à 35,55 p. 100 s'enflamme dans ces conditions à 585° au lieu de 656° , le mélange à 43 p. 100 à 593° au lieu de 658° .

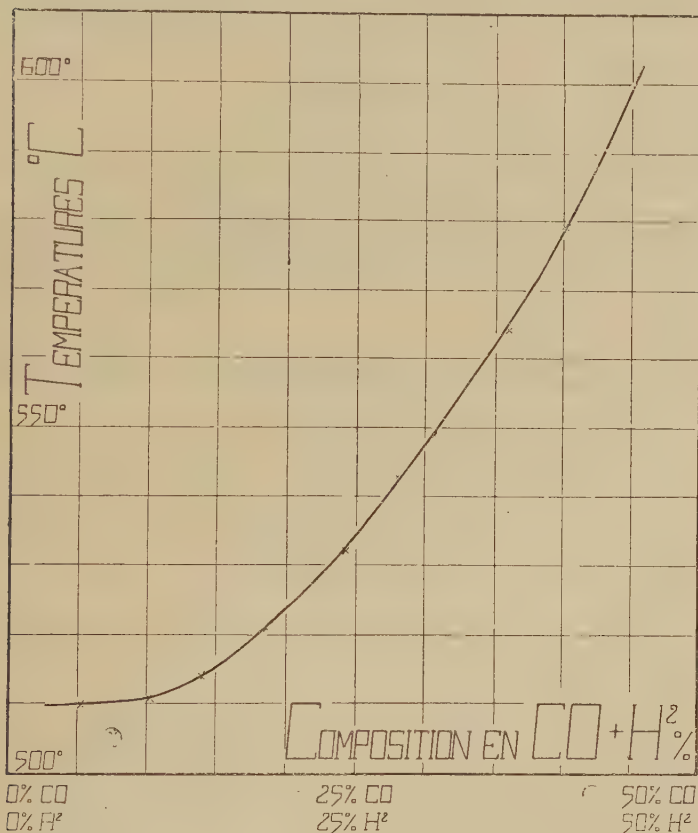


Fig. 6.

¶ L'influence d'aussi faibles quantités d'hydrogène pourrait s'expliquer par une inflammation préalable de ce combustible, qui déclencherait l'inflammation totale, mais la concentration en hydrogène est bien plus faible que celle de la limite inférieure d'inflammabilité, même à température élevée.

Nous avons déterminé les températures d'inflammation des mélanges d'air, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, lorsque ces deux derniers gaz étaient en volumes égaux dans chaque mélange. Les mesures ont été faites avec des gaz soigneusement desséchés, et en réalisant un vide préliminaire de 1/10.000 mm. dans le récipient de combustion. Le tableau XIV donne les résultats de ces mesures :

TABLEAU XIV.

Températures d'inflammation des mélanges d'air et de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

H ² p. 100.	5,00	10,15	14,10	18,50	24,30	28,00	30,65	36,05	40,15	43,95
CO p. 100.	5,05	10,15	14,10	18,45	24,30	28,00	30,60	36,05	40,15	44,00
Air p. 100.	89,95	79,70	71,80	63,05	51,40	44,00	38,75	27,90	19,70	12,05
T°.	510°	511°	514°	521°	532°	543°	549°	564°	579°	596°

Ces chiffres sont portés sur la courbe de la figure 6.

Les retards à l'inflammation sont ici bien plus brefs que dans le cas de l'oxyde de carbone seul. Ils sont presque aussi courts qu'avec les mélanges hydrogène-air. La flamme ressemble beaucoup à celle de l'hydrogène; faiblement colorée en bleu, elle parcourt le récipient aussi rapidement et n'est pas plus brillante.

La vapeur d'eau n'agit que très faiblement sur les températures d'inflammation précédentes; 2,5 p. 100 de ce corps les élevant de 4° seulement.

L'addition de *méthane* aux mélanges air-hydrogène-oxyde de carbone élève la température d'inflammation de près de 100°, augmente considérablement la brillance de la flamme et le retard à l'inflammation, qui atteint jusqu'à 10-12 secondes. Si ce nouveau mélange est humide, l'éclat de la flamme redevient plus faible, le retard à l'inflammation diminue légèrement.

En résumé, nous avons déterminé, en fonction de la concentration en combustible, la courbe des températures d'inflammation des mélanges soigneusement desséchés d'oxyde de carbone et d'air.

Nous avons montré que l'inflammation d'aucun de ces mélanges n'est influencée par la présence, dans le récipient, d'une faible

pression de gaz brûlés provenant d'une combustion précédente. Par contre, *tous ces mélanges ont des températures d'inflammation plus faibles, lorsqu'ils contiennent de petites quantités de vapeur d'eau.* L'addition d'hydrogène abaisse encore plus fortement les températures d'inflammation. Nous avons déterminé la courbe des températures d'inflammation des mélanges d'air et de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Enfin nous avons mis en évidence l'existence de retards à l'inflammation assez importants. Durant la période de pré-flamme, les mélanges subissent une oxydation lente lumineuse très intense, nettement visible malgré l'incandescence des parois. Cette oxydation lumineuse se manifeste aussi, lorsque la température de l'enceinte de combustion est inférieure à la température d'inflammation du mélange. Ces phénomènes n'avaient jamais encore été signalés jusqu'à présent.

CHAPITRE IV.

TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION DES MÉLANGES D'AIR ET DE VAPEUR DE SULFURE DE CARBONE.

En 1890, Turpin (43) avait observé que les mélanges de vapeur de sulfure de carbone et d'oxygène, dilués ou non de gaz inertes, subissaient une oxydation lente lumineuse, à une température un peu plus basse que celle à laquelle ils s'enflammaient. Dixon et Russel (44) ont obtenu, vers 200°, les mêmes phénomènes lumineux avec un mélange d'air et de sulfure de carbone.

Les analogies entre l'inflammation de ces mélanges et celle des mélanges d'air et d'oxyde de carbone nous ont incités à déterminer leurs températures d'inflammation et à examiner en même temps les phénomènes d'oxydation lumineuse susceptibles de se produire durant la période de pré-flamme et en dessous de la température d'inflammation.

§ 1^{er}. — Températures d'inflammation des mélanges d'air et de sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone employé était, soit le sulfure de carbone pur du commerce, soit ce produit ayant subi une purification suivie d'une rectification. La purification a été faite suivant la méthode indiquée par Cloez (45) : le sulfure de carbone, additionné de 0,5 p. 100 de son poids de chlorure mercurique, est agité, pendant quarante-huit heures, au moyen d'un appareil de Grignard. Après filtration, le liquide, auquel est ajouté 2 p. 100 de son poids d'un corps gras, est distillé. La fraction utilisée passe entre 46,2° et 46,7° sous une pression de 762 millimètres.

Les mélanges étaient préparés directement dans le gazomètre *E* (fig. 3), en faisant aspirer de l'air par celui-ci, à travers les sécheurs *B* et *C*, et en intercalant entre ces sécheurs et le gazomètre un barboteur de forme spéciale (fig. 7) placé dans le thermostat. Le robinet à deux directions dont est muni ce barboteur, permettait de diluer un mélange trop riche. Lorsque le gazomètre *E*

était partiellement rempli avec un tel mélange, on tournait ce robinet d'un demi-tour et l'air arrivait directement dans *E*. Pour les mélanges tenant plus de 20 p. 100 (en volume) de sulfure, le thermostat était maintenu à une température comprise entre 22° et 35°.

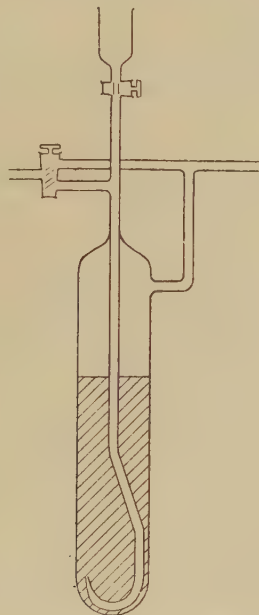


Fig. 7.

La composition de chaque mélange a été déterminée de la manière suivante :

1° L'oxygène est absorbé par le pyrogallate de potassium;

2° Le sulfure de carbone est dosé par eudiométrie, sauf dans le cas des mélanges à teneur inférieure à 3 p. 100, limite d'inflammabilité avec les eudiomètres employés. Pour ces mélanges très dilués, il fallait absorber le sulfure de carbone par une solution alcoolique de potasse, absorption lente et nécessitant une agitation assez prolongée.

Les déterminations de températures d'inflammation ont été faites après avoir réalisé dans le récipient de combustion une

pression de $1/10^3$ mm. de mercure. Il nous a été impossible de pousser le vide plus loin, parce que, le sulfure dissolvant en

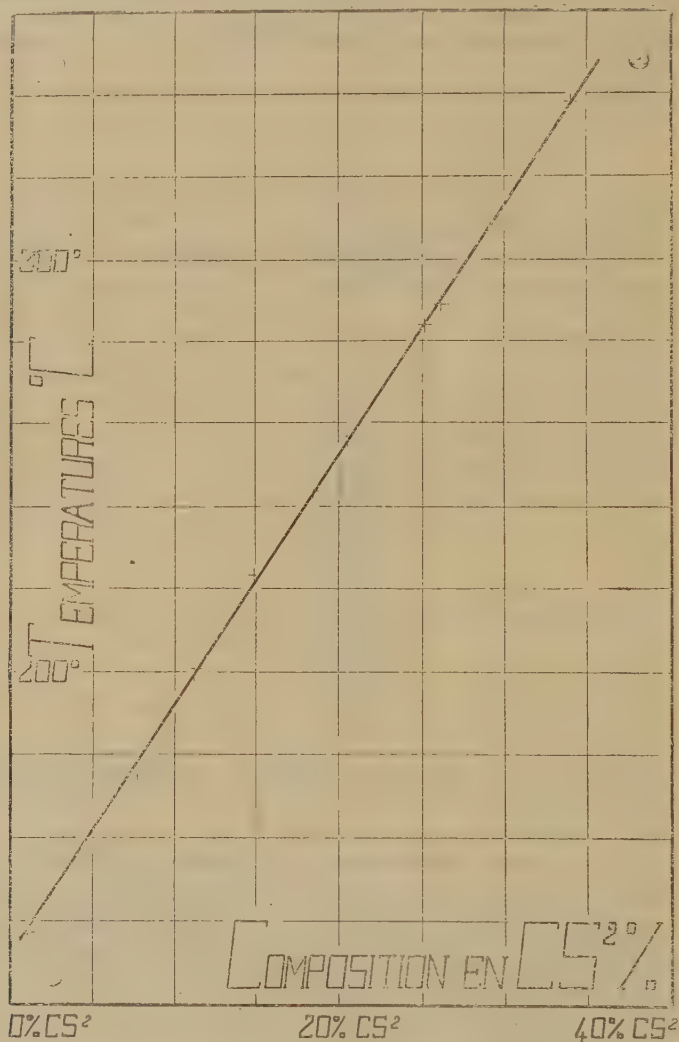


Fig. 8.

partie la graisse des robinets, ceux-ci n'étaient plus aussi étanches à l'air. Dans ces mesures, le couple était évidemment remplacé par un thermomètre gradué en degrés.

Les températures d'inflammation sont données dans le tableau XV et portées sur la courbe de la figure 8 (5_a).

TABLEAU XV.

Températures d'inflammation des mélanges de sulfure de carbone et d'air.

CS ² p. 100 . . .	1,3	4,75	7,8	11,2	14,9	18,5	20,4	25,1	26,1	29,3	34,0
Températures..	138°	158°	173°	201°	223°	245°	257°	284°	289°	307°	338°

Nous n'avons pu faire de déterminations sur des mélanges contenant plus de 34 p. 100, en volume, de sulfure de carbone, car des condensations se produisaient alors dans les canalisations reliant *E* au récipient *R*. Ces canalisations comportaient des robinets qui devaient être étanches à l'air, donc soigneusement graissés, et un raccord au mastic Golaz; elles ne pouvaient donc être chauffées.

Les seules déterminations qui avaient été faites avant les nôtres, en plus des chiffres que Dixon (17) a récemment obtenus par la méthode du tube concentrique, sont les suivantes : l'intervalle de 230-240° donné par Dixon et Russel (44) pour un mélange de composition voisine de 12 p. 100 (méthode du tube chauffé), et la température de 253° pour le mélange à 4,1 p. 100 trouvée par Tizard et Pye (14) par la méthode de compression adiabatique.

Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux du tableau XV. L'action des gaz brûlés sur les mélanges contenant un excès de sulfure, explique, comme nous le verrons plus loin, que le chiffre de Dixon et Russel soit plus élevé que celui que nous avons obtenu pour le même mélange. L'écart entre nos résultats et celui de Tizard doit être dû à une cause d'erreur, signalée plus haut, de la méthode de compression adiabatique : l'impossibilité d'obtenir l'inflammation à une température à laquelle le retard à l'inflammation est important.

Juste au-dessus de la température d'inflammation, ce retard est toujours en effet d'au moins quatre secondes. Il atteint même dix

secondes dans le cas des mélanges contenant un excès de combustible.

La flamme est excessivement brillante. La déflagration est assez violente et un bruit très net est perceptible lorsque la concentration est proche de la concentration théorique.

L'éclat de la flamme nous a permis de faire des déterminations avec des mélanges très dilués : jusqu'à 1,3 p. 100 de sulfure, alors que la limite inférieure d'inflammabilité à la température ordinaire est, d'après Berl et Fischer (39) 3,38 p. 100. Cette limite varie rapidement avec la température. A 100°, ces mêmes auteurs ont trouvé : 1,35 p. 100. Ils affirment d'ailleurs que, vers 130°, cette limite rétrograde jusqu'à 1,50 p. 100. Cela est peu probable, puisque nous avons obtenu, à cette température, l'auto-inflammation d'un mélange titrant 1,3 p. 100 de sulfure de carbone. Un mélange à peine plus concentré doit être capable de s'enflammer à la même température au moyen de l'étincelle électrique, à moins qu'il ne subisse une oxydation partielle, pendant le temps qui s'écoule entre son introduction dans le tube chauffé servant aux mesures, et l'inflammation. Cette oxydation diminuerait beaucoup la concentration en sulfure et rendrait rapidement impossible toute combustion vive.

Comme avec les mélanges d'air et d'oxyde de carbone, nous avons observé une oxydation lente lumineuse durant la période de pré-flamme, ainsi qu'aux températures légèrement inférieures aux températures d'inflammation. Ces luminosités sont d'ailleurs peu intenses, et souvent difficilement visibles quand l'obscurité n'est pas complète.

§ 2. — Influence des gaz brûlés et de la vapeur d'eau.

Nous avons examiné, comme pour les mélanges précédemment étudiés, l'influence d'une faible pression de gaz brûlés provenant d'une combustion antérieure. Dans le tableau XVI sont portés les résultats de nos mesures.

Ce tableau montre que les gaz brûlés, lorsqu'ils sont en quantité assez considérable (1 à 3 p. 100), élèvent les températures d'inflammation des mélanges ne contenant pas suffisamment d'air pour l'oxydation totale. Mais en moins grande quantité (moins de 0,2 p. 100) ils sont sans action. Les températures d'inflamma-

tion des mélanges contenant un excès d'air ne sont jamais modifiées.

TABLEAU XVI.

Influence de la pression de gaz brûlés.

PRESSION INITIALE	1/1000.	1/100.	1/10.	1.	10.	20 mm. Hg.
os ² p. 100.	TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION.					
3,85.....	153°	154°	"	153°	"	154°
6,90.....	174°	174°	174°	175°	184°	196°
10,00.....	191°	191°	193°	196°	204°	223°
26,25.....	290°	289°	290°	293°	302°	325°
29,30.....	307°	307°	307°	307°	317°	346°

Les gaz brûlés ont une autre influence. Aux concentrations auxquelles ils agissent sur les températures d'inflammation des mélanges à excès de sulfure, ils augmentent le retard à l'inflammation. Nous avons observé un retard de 17 secondes, dans l'inflammation du mélange à 29,30 p. 100, lorsque la pression initiale était de 20 millimètres, et un retard de 14 secondes, pour une pression de un millimètre, alors que dans les déterminations des températures figurant au tableau XV, nous n'avons jamais obtenu de retards supérieurs à 12 secondes.

La combustion est en outre, dans ce cas, très irrégulière. Après une première flamme qui parcourt toute l'enceinte, il s'en produit souvent une seconde, et parfois même une troisième.

La vapeur d'eau n'a pas d'influence sur les températures d'inflammation. Le mélange à 29,50 p. 100, s'enflamme à 307° (vide de 1/1.000 mm.), qu'il soit sec ou saturé de vapeur d'eau à 34,9°. De même un mélange à 7,0 p. 100 a pour température d'inflammation : 174°, quand il est saturé de vapeur d'eau à 35,35° et 173° quand il est sec.

§ 3. — Formation du monosulfure de carbone.

Dixon (17), au moyen de la méthode du tube concentrique, a déterminé les températures d'inflammation, dans l'oxygène et

dans l'air, de mélanges en proportions variables de sulfure de carbone et de méthane. Il a observé que les mélanges contenant une assez forte proportion de méthane, non seulement donnent des températures d'inflammation plus élevées que le sulfure de carbone seul, mais que l'aspect de la flamme est très différent de l'aspect habituel. Cette flamme est beaucoup plus grande, mais bien moins brillante, et elle n'a pas de bords nets. Dixon lui a donné le nom de *flamme phosphorescente*. En même temps, il a obtenu la condensation sur le tube de verre entourant la flamme, d'une pellicule rouge-brune d'un corps auquel il attribue la formule CS. Lorsqu'il n'observe pas de flamme phosphorescente, soit par suite de la composition du mélange méthane-sulfure de carbone, soit par suite de la présence de faibles quantités de gaz qu'il appelle des poisons, il n'obtient pas non plus de dépôt de monosulfure de carbone.

Avec notre appareil, très différent du sien, nous avons fait quelques essais sur les mélanges air-méthane-sulfure de carbone. Nous avons trouvé ainsi, que le mélange à 17,30 p. 100 de CS₂, 7,45 p. 100 de CH₄ et 75,25 p. 100 d'air s'enflammait à 243°, alors que le mélange à 17,30 p. 100 de CS₂ et 82,70 p. 100 d'air s'enflamme à 235°. L'aspect de la flamme n'était jamais changé. La seule différence observée est que, 20° au-dessus de la température d'inflammation, le retard est encore de 6 secondes.

Par contre, *toutes les fois que nous avons introduit dans le récipient de combustion un mélange d'air et de sulfure de carbone, contenant ou non assez d'air pour l'oxydation complète, nous avons toujours obtenu, sur les parois, la formation d'un dépôt brun foncé.* Ce dépôt était d'ailleurs excessivement faible, et il a été impossible d'en recueillir par ce procédé une quantité notable.

Nous avons construit un appareil traversé par un courant continu d'air et de sulfure, et avons pu recueillir, après plusieurs jours de fonctionnement, une quantité suffisante de ce produit pour en faire l'analyse. Cet appareil, qui a servi en même temps à l'étude de l'oxydation lente lumineuse, sera décrit dans la seconde partie du présent mémoire, et les conditions optima de formation de ce dépôt seront précisées.

Le produit recueilli est soluble dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés, insoluble dans ces acides dilués. Il est soluble dans l'ammoniaque et la potasse même étendues. Afin d'en éliminer tout le sulfure de carbone qu'il aurait pu absorber, nous

l'avons tout d'abord maintenu sous une pression d'air sec inférieure à 1/10 mm., pendant une semaine.

L'analyse a ensuite été faite de la manière suivante :

1° Le soufre est dosé après combustion dans une bombe calorimétrique. Un poids connu du produit est mélangé avec du naphthalène, et le tout est enflammé sous une pression d'oxygène de 25 kilogrammes. Par barbotage des gaz provenant de la combustion, dans une solution de soude, l'anhydride sulfureux est recueilli, puis, le sulfite est transformé en sulfate par addition d'eau oxygénée à 12 volumes et d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. L'ion SO_3^- est dosé pondéralement par l'ion Ba^{++} selon la méthode habituelle. La quantité de soufre pour cent contenue dans le produit a été trouvée égale à :

73,3 72,9 73,0

Moyenne : 73,4 p. 100.

2° Le carbone est dosé par la méthode de Simon (46) : oxydation du corps par le bichromate d'argent en présence d'acide sulfurique, à chaud au bain-marie, et mesure du volume de gaz carbonique dégagé. Nous avons obtenu, comme poids de carbone pour cent :

27,2 27,0 27,3

Moyenne : 27,2 p. 100.

La composition centésimale du monosulfure de carbone (CS)ⁿ est :

C : 27,24 p. 100. — S : 72,76 p. 100.

Nos valeurs expérimentales sont suffisamment voisines de ces chiffres théoriques, pour que nous puissions être certains d'avoir obtenu ce corps. D'autre part, les quelques propriétés que nous avons pu mettre en évidence, malgré le faible rendement de la préparation, sont les mêmes que celles du monosulfure de carbone préparé par Dewar et Jones (47), soit par action de CSCl_2 sur le nickel carbonyle en solution dans le chloroforme, le pétrole ou l'éther, soit par passage dans un ozoniseur de vapeurs de sulfure de carbone sous faible pression et condensation des gaz sortants dans l'air liquide. Dans ce dernier cas, le produit incolore cristallisé obtenu par condensation, se polymérise avec réaction explosive, lorsqu'on le réchauffe jusqu'à la température ordinaire,

donnant un produit brun identique au précipité obtenu par la première méthode.

Ces analogies nous permettent de conclure à la formation, au cours de l'oxydation du sulfure de carbone par l'air, d'un produit intermédiaire de combustion : $(CS)^n$. Ce corps, solide à 300° , se dépose sur les parois et échappe ainsi à une oxydation plus complète.

En résumé, nous avons déterminé, en fonction de la concentration en combustible, la courbe des températures d'inflammation des mélanges d'air et de sulfure de carbone.

Nous avons constaté que les mélanges ne contenant pas assez d'air pour l'oxydation complète ont leurs températures d'inflammation élevées par la présence de quantités assez faibles de gaz brûlés provenant d'une combustion précédente.

Durant la période de pré-flamme, et aux températures légèrement inférieures aux températures d'inflammation, tous les mélanges subissent l'oxydation lente lumineuse. Ils donnent naissance à un produit intermédiaire de combustion, aussi bien pendant l'oxydation lente que dans la flamme. Ce produit a été analysé : sa composition centésimale indique qu'il s'agit du *mono sulfure de carbone* $(CS)^n$, à un état de polymérisation qui n'a pas été déterminé.

DEUXIÈME PARTIE.

L'OXYDATION LENTE LUMINEUSE.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE ET APPAREILS.

Nous avons vu que, pour tout mélange d'air avec l'oxyde de carbone ou le sulfure de carbone, il existe, en dessous de la température d'inflammation, un intervalle de températures, dans lequel l'oxydation lente est lumineuse. Les observations anciennes de Perkin (48) ont prouvé que les mélanges d'air avec un carbure saturé, un alcool, un acide gras ou l'éther présentent aussi cette luminosité.

Il nous a donc semblé intéressant de préciser, avec les mélanges que nous avons étudiés, ainsi qu'avec quelques autres, les conditions d'existence de cette luminosité et l'influence, sur son intensité, de divers facteurs tels que la concentration en combustible, l'addition de vapeur d'eau ou de certains composés organiques.

Nous avons dû, au préalable, choisir une méthode permettant aussi facilement que possible l'observation de ces phénomènes lumineux.

§ 1^{er}. — Choix de la méthode.

L'appareil employé pour la détermination des températures d'inflammation présente, dans l'étude de l'oxydation lente lumineuse, les inconvénients suivants :

1° La faible quantité de mélange introduit ne permet pas à la luminosité de durer longtemps, si la vitesse d'oxydation du combustible est assez grande à la température à laquelle est maintenu

le récipient de combustion. L'intensité de la luminosité croît en effet pendant quelques secondes, atteint une valeur maximum, puis décroît au fur et à mesure de l'oxydation. Au bout de deux minutes, elle n'est généralement plus visible. Il est donc difficile d'étudier les variations d'intensité de cette luminosité en fonction de la température. Comparer l'intensité maximum de deux essais faits successivement à des températures différentes avec le même mélange est presque impossible. Et il ne peut être question de faire croître ou décroître la température du four pendant la durée d'existence de la luminosité, car, quel que soit le sens de cette variation de température, l'intensité de la luminosité, quelques secondes après l'introduction du mélange, diminue toujours très rapidement.

2° Il est impossible de déterminer, au bout d'un temps donné, la composition du mélange contenu dans le récipient. On ne peut, en effet, extraire ces gaz, que soit en les balayant par un gaz inerte, mais cela exige un temps assez long, soit par détente, et l'abaissement de pression suffit alors très souvent à provoquer l'inflammation du mélange.

Par conséquent, seuls peuvent être acceptés les appareils comportant le passage d'un courant continu de gaz à travers une enceinte dont on fait varier à volonté la température. En ce cas, si le débit est très régulier, la durée de séjour dans l'enceinte est connue et l'analyse des gaz sortants peut être faite dans des conditions bien déterminées. D'autre part, toute élévation ou diminution de température de l'enceinte entraînera immédiatement une variation d'intensité de la luminosité.

Deux méthodes de détermination des températures d'inflammation possèdent ces qualités : la méthode du tube chauffé de Mallard et Le Chatelier, et la méthode du tube concentrique de Dixon. Mais nous avons vu que celle-ci ne permet pas d'opérer avec un mélange de composition connue. En outre Dixon, qui a étudié ainsi les mélanges d'air et de sulfure de carbone ou d'oxyde de carbone, a toujours obtenu la flamme habituelle, sans aucune luminosité préalable. Au contraire, c'est en faisant passer divers mélanges combustibles dans un tube chauffé, que Perkin (48) ainsi que Turpin (43) ont constaté l'existence de phénomènes d'oxydation lente lumineuse.

Aussi avons-nous choisi cette dernière méthode. Pour la détermination exacte des températures d'inflammation, elle présente, comme nous l'avons signalé plus haut, l'inconvénient de diluer les gaz frais avec les produits de l'oxydation lente. Nous verrons plus loin, dans quelle mesure cela influe sur les températures d'inflammation. Comme nous ne nous en proposons pas la détermination par cette méthode, mais seulement l'étude des luminosités observées dans notre appareil précédent, l'action des produits de la combustion lente était moins gênante.

§ 2. — Historique de la méthode.

Le premier appareil réalisé, celui de Mallard et Le Chatelier (2), était très simple. Le tube de combustion, chauffé dans un four à pétrole, était précédé, hors du four, par un tube en verre de même diamètre, dans lequel la flamme remontait, quand il y avait inflammation. Un joint hydraulique, constitué par un entonnoir plongeant dans une cuve à eau, et sous lequel arrivait bulle à bulle le mélange contenu dans un gazomètre, empêchait la flamme de remonter jusqu'à celui-ci.

Meyer et ses collaborateurs (7), ainsi que Emich (8), ont utilisé un appareil analogue. Depuis, presque aucun chercheur, sauf Mitscherlich et Reuter (49), n'a employé ce dispositif pour la détermination des températures d'inflammation des mélanges de gaz.

Au contraire, cette méthode a fréquemment servi à l'étude des mélanges d'air et de vapeurs combustibles. Nous avons vu que Perkin ainsi que Turpin avaient réalisé des appareils semblables. Mais ils préparaient leurs mélanges par passage d'un courant d'air à travers des barboteurs contenant le liquide combustible. Cette préparation ne peut convenir aux mélanges de plusieurs liquides. Aussi a-t-on adopté divers dispositifs donnant, dans un temps donné, une quantité connue de vapeur, que l'on mélange ensuite avec une quantité connue d'air ou d'oxygène.

En 1919, Alilaire (50), voulant déterminer les températures d'inflammation des mélanges d'air et d'éther, a construit un tube de volatilisation, alimenté de façon régulière par une mèche, dont une extrémité plongeait dans une burette contenant le combus-

tible. Le tube de volatilisation, chauffé électriquement, vaporisait l'éther au fur et à mesure de son arrivée, et le courant régulier de vapeur ainsi fourni se mélangeait à un courant d'air de débit connu. Le tout était introduit dans un tube chauffé.

Depuis le début de nos recherches ont paru les mémoires de Gill, Mardles et Tett (51), de Pope, Dykstra et Edgar (52) et de Mondain-Monval et Quanquin (53), sur les produits d'oxydation lente de vapeurs organiques par l'oxygène ou par l'air.

Gill, Mardles et Tett ne précisent pas la façon dont ils préparent leur mélange d'air et de vapeurs, avant de l'envoyer dans le tube chauffé. Celui-ci n'était entouré d'un four électrique que sur une faible partie de sa longueur. Au delà de la zone de chauffage, ces auteurs ont soigneusement étudié les condensations qui se produisaient dans les gaz sortants.

Pope, Dykstra et Edgar envoyaient dans un tube, maintenu à une température uniforme sur toute sa longueur, deux courants gazeux, l'un d'oxygène, l'autre d'azote et de vapeur d'octane. La vaporisation du carbure se faisait dans l'une des branches d'un tube en U alimenté régulièrement par l'autre branche, à l'aide d'une petite burette de 10 cm³, dans laquelle le niveau du liquide demeurait à peu près constant, grâce à l'introduction intermittente d'octane. Les courants gazeux arrivaient séparément jusqu'au tiers du tube chauffé, et là, ils se mélangeaient. L'homogénéité du mélange était assurée par passage, en ce point du tube de combustion, à travers un tube large muni de chicanes.

L'appareil de Mondain-Monval et Quanquin, beaucoup plus simple, se composait d'un tube de verre incliné, chauffé sur presque toute sa longueur par une rampe à gaz. Comme dans l'appareil précédent, la vapeur combustible et l'air arrivaient séparément dans le tube chauffé, au moyen de deux tubes adducteurs, jusque dans la zone de température maximum. L'hydrocarbure tombait goutte à goutte d'une ampoule à brome dans l'un des tubes adducteurs chauffé électriquement, où il se vaporisait.

§ 3. — Inconvénients de ces appareils.

On peut faire deux reproches à la plupart des appareils précédents :

1° Dans tous, sauf celui de Pope, le tube de combustion n'est chauffé que sur une partie de sa longueur, ou tout au moins, une

faible portion de ce tube est seule à la température désirée. Il en résulte que le mélange combustible n'est porté à cette température que progressivement, au fur et à mesure qu'il se déplace dans le tube. Durant tout ce parcours, il subit une oxydation lente qui peut le modifier considérablement. Au delà de la zone à température maximum, les gaz se refroidissent lentement en se dirigeant vers l'extrémité du tube. Si des composés peu stables ont pu se former, ils ont tout le temps de réagir à nouveau ou de se dissocier.

Il est donc nécessaire que tout le tube soit porté à la même température, celle dont on désire étudier l'effet, et que les tubes d'arrivée et de sortie des gaz soient suffisamment étroits pour que la durée de séjour dans ces tubes à température variable soit la plus petite possible.

2° L'homogénéité du mélange d'air (ou d'oxygène) et de vapeur d'un combustible liquide à la température ordinaire n'a généralement pas assez préoccupé les chercheurs. Cependant, comme nous le verrons plus loin, la composition du mélange a une importance considérable sur les phénomènes observés et sur les produits obtenus. En divers points d'un mélange non homogène, les réactions sont différentes; les résultats sont donc inexacts dans ce cas. En particulier, l'homogénéité n'est jamais réalisée, lorsque arrivent séparément, jusque dans la partie centrale du tube, l'air et la vapeur combustible. Les différences considérables de masse spécifique entre l'oxygène et l'azote et les vapeurs de carbures tels que l'hexane ou l'octane, empêchent un mélange rapide de ces constituants. En divers points du tube, on obtient, dans ces conditions, des mélanges de composition excessivement variable.

Il faut donc préparer un mélange très homogène, et de composition rigoureusement constante, avant de l'introduire dans le tube de combustion. Cette préparation sera d'autant plus délicate qu'il s'agira de mélanger avec l'air, des vapeurs de plus haute densité.

§ 4. — Appareils employés.

Les appareils que nous avons réalisés pour répondre à ces exigences, sont assez différents suivant qu'il s'agit :

1° D'un mélange d'air et d'un combustible gazeux à la température ordinaire.

2° D'un mélange d'air et de vapeur d'un combustible liquide à cette température.

3° D'un mélange d'air et de plusieurs de ces vapeurs.

I. Appareil pour les mélanges d'air et de gaz (fig. 9) (6_a).

Comme dans notre appareil de détermination de températures d'inflammation, le mélange est préparé dans un gazomètre à eau non représenté sur la figure 9. Il est ensuite desséché par passage à travers l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique. Mais lorsqu'il faut réaliser des débits de plus de deux litres à l'heure, il est impossible d'utiliser des laveurs de Guichard; nous avons dû les remplacer par trois barboteurs L_1 , L_2 et L_3 contenant de l'acide sulfurique concentré. Les tubes d'anhydride phosphorique P sont analogues à ceux de la figure 3 (tubes C). La dessiccation par l'acide sulfurique étant, dans ces conditions, moins énergique, il fallait remplacer assez fréquemment l'anhydride phosphorique. A la sortie des sécheurs, le mélange gazeux passe à travers le tube capillaire d'un fluxmètre F_1 étalonné, qui permet de mesurer avec précision le débit du courant. Le robinet II, ainsi que le robinet qui ferme le gazomètre à eau, servent à régler le débit à la valeur désirée. Le second flacon du gazomètre est muni d'un tube de Mariotte, de manière que la surpression réalisée dans le premier flacon reste la même pendant toute la durée d'une expérience.

L'enceinte de combustion est un tube cylindrique T , en quartz ou en verre pyrex, selon la température des essais, de 5,4 cm. de diamètre intérieur et de 10 cm. de long. Aux deux extrémités, sont soudées deux tubulures semi-capillaires de 1,5 mm. de diamètre et suffisamment longues pour empêcher la flamme de se propager en deçà et au delà de cette enceinte. Dans ces capillaires dont la température est variable, la durée de séjour du mélange est très faible. Un tube à fond fermé, de 7 mm. de diamètre intérieur, pénètre jusqu'au centre de ce récipient. Il sert à recevoir le thermomètre ou le couple thermoélectrique relié au galvanomètre G .

(6_a) M. PRETTE et P. LAFFITE, *Comptes Rendus*, 189 (1929), 177.

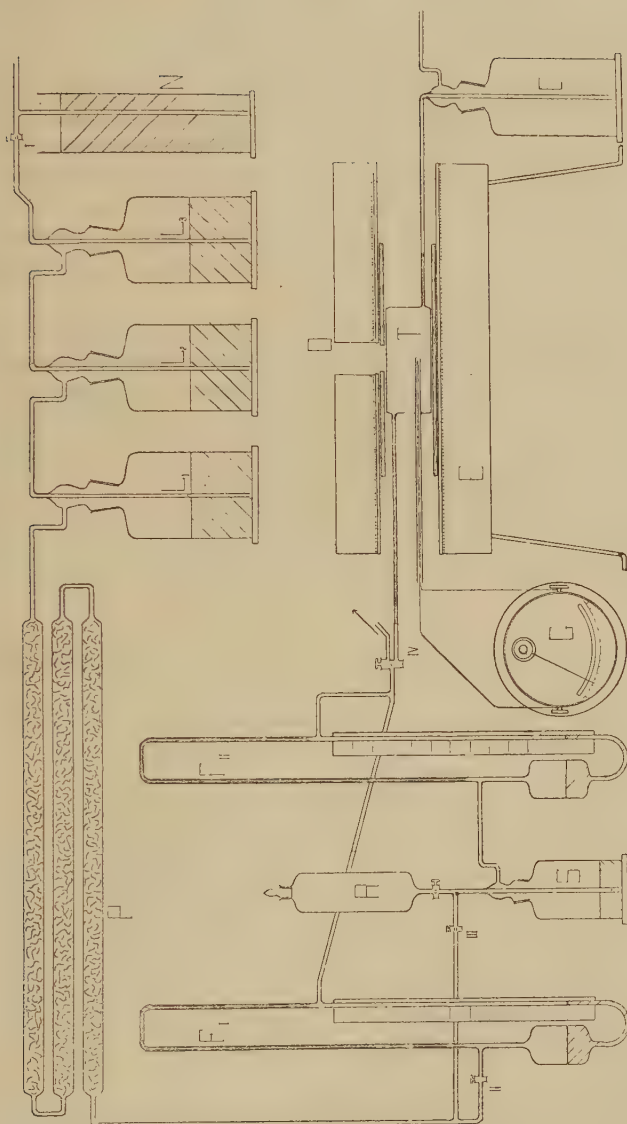


Fig. 9.

L'enceinte est entourée d'un tube d'acier de 20 cm. de longueur, dans lequel elle peut se déplacer à frottement doux, et qui sert à en uniformiser la température. Le tout est placé dans un four électrique tubulaire E à résistance de nichrome, long de 40 cm. Le bobinage des spires a été fait plus serré aux extrémités du four pour compenser les pertes de chaleur par rayonnement. De chaque côté du récipient, deux gros tampons d'amiante, qui ne sont pas représentés sur la figure 9, contribuent à éviter le refroidissement en ces points. Dans ces conditions, la différence de température entre le milieu de l'enceinte et l'une des extrémités ne dépasse pas 2° vers 450° .

Au centre du four, une ouverture O de 2,5 cm. sur 3 cm. a été ménagée à travers la masse de calorifuge, dans le tube central et le tube d'acier. Cette ouverture permet, en déplaçant horizontalement le four électrique, d'examiner toutes les parties de l'enceinte qui est fréquemment le siège de phénomènes lumineux d'intensité différente en divers points.

A la sortie du four, les gaz passent à travers un flacon C , destiné soit à recueillir les produits condensés, soit à contenir une solution, sur laquelle les gaz brûlés sont susceptibles de réagir.

II. *Appareil pour les mélanges d'air et d'une vapeur combustible.*

Lorsqu'il s'agit, non plus d'un gaz, mais d'une vapeur combustible, le mélange n'est plus préparé à l'avance dans un gazomètre, mais seulement au cours des essais.

Le gazomètre à eau est alors remplacé par un tube de niveau N , suivi du robinet I , destinés à régler le débit d'air comprimé qui est envoyé à travers les sécheurs L_1 , L_2 , L_3 et P . Cet air est ensuite dirigé, au moyen des robinets II et III , en partie directement dans le four par le fluxmètre F_1 , en partie dans le satureur S , qui contient le liquide combustible. Ce satureur est surmonté d'une ampoule cylindrique R , qui sert à ramener à un repère fixe le niveau du liquide dans S . A la sortie de celui-ci, les gaz traversent le fluxmètre F_2 , puis rejoignent l'air qui sort du fluxmètre F_1 .

Les robinets II et III peuvent être réglés de manière à obtenir des débits variables dans F_1 et dans S , ce qui permet de réaliser n'importe quelle concentration en combustible.

Ce dispositif fournit des mélanges d'air et d'une vapeur, de composition très constante pendant toute la durée d'une expérience, mais il ne peut servir à préparer des mélanges d'air et de plusieurs vapeurs. Si, dans *S*, se trouve un mélange de deux liquides ayant des tensions de vapeur différentes à la même température, un courant d'air, traversant ce mélange, entraînera d'abord la vapeur du liquide le plus volatil; le mélange liquide variera avec le temps, ainsi que le mélange gazeux réalisé.

III. Appareil pour les mélanges d'air et de plusieurs vapeurs combustibles.

Il nous a fallu, dans ce cas, construire un appareil présentant quelques analogies avec un *carburateur*, et que nous désignerons ainsi. Cet appareil a été employé, non seulement pour les mélanges de liquides, mais aussi très fréquemment pour les liquides purs,

Il est constitué par un ballon de verre *B*, de un litre de capacité, muni de trois tubulures. La tubulure de gauche *T*₁ (fig. 10) sert à l'introduction des constituants du mélange. Elle est reliée au fluxmètre *F*₁ de la figure 9 par la branche latérale d'un tube *a* en forme de T qui pénètre jusqu'au fond du ballon. A travers le bouchon qui ferme l'extrémité supérieure de ce tube *a*, passe un tube capillaire *c*₁ de 0 mm. 5 de diamètre intérieur, qui pénètre presque jusqu'à l'étranglement *b*. Le combustible est contenu dans le récipient *V*. Un siphon *X*, formé d'un tube capillaire de 0 mm. 25 de diamètre intérieur, fait passer goutte à goutte le liquide dans un petit tube *C* de 10 mm. de diamètre et de 5 cm. de haut, qui est soudé à l'extrémité supérieure de *c*₁. La tubulure de droite *T*₂ du ballon *B* sert à la sortie du mélange combustible, qui est dirigé, soit vers le tube de combustion *E*, soit, pour l'analyse, vers les appareils de prélèvement de gaz (burette de Hempel pour les gaz secs, éprouvette sur la cuve à eau pour les gaz humides). La tubulure centrale *T*₃ permet le passage d'un agitateur à palettes *P*, qui tourne à grande vitesse dans le ballon (300 t/m) et est mû par le moteur électrique *M*. L'étanchéité du ballon est assurée autour de l'arbre de transmission par un joint à mercure *J*.

Le débit d'air est maintenu constant au moyen du robinet *I* et du tube *N* de la figure 9. Les précautions suivantes nous ont permis d'obtenir un courant de vapeur combustible aussi régulier : Le siphon *X* a un débit fixe, malgré l'abaissement très lent du niveau dans *V*, grâce au tube de Mariotte *n*, qui maintient toujours

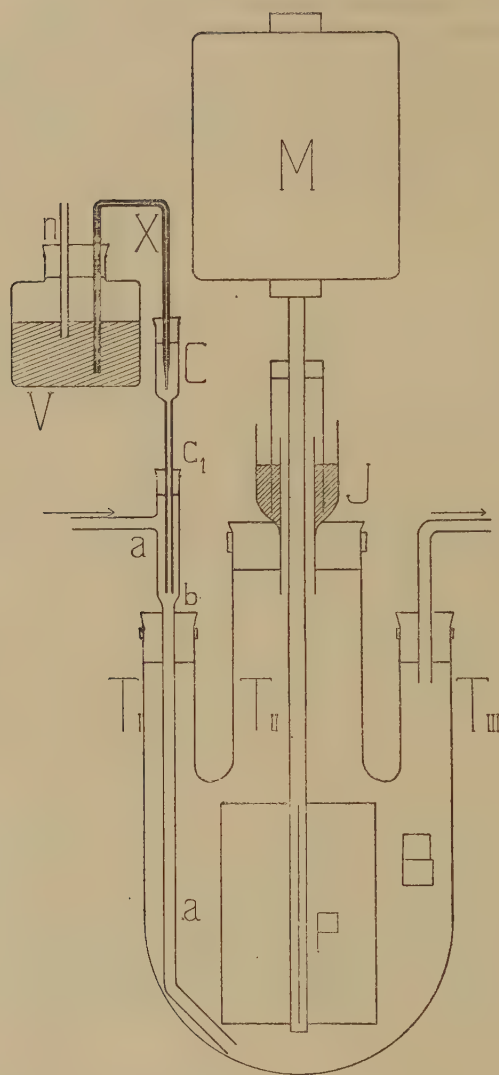


Fig. 10.

la même surpression dans *V*. Le tube *c*₁ est disposé de manière que le courant d'air ne crée pas de surpression locale capable d'arrêter le fonctionnement du siphon, mais au contraire aspire légèrement le liquide. Le tube *C* sert à contrôler la constance du débit du siphon *X*. Si celui-ci était prolongé jusqu'en *b*, le courant d'air en ce point provoquerait l'évaporation au moins partielle du combustible, dont on ne pourrait observer l'écoulement. La moindre surpression dans *B* entraîne évidemment des variations dans le débit de *X*. Un chronométrage du nombre de gouttes à la minute, fait de temps à autre, permet de vérifier qu'il ne se produit aucune perturbation.

Suivant la concentration du mélange combustible que l'on veut réaliser, on dispose de toute une série de siphons *X*, de divers débits, dont l'extrémité plongeant dans *C*, est plus ou moins étirée, et dont la différence de niveau entre les extrémités des deux branches est plus ou moins importante.

Lorsque le liquide ou le mélange de liquides est très volatil (sulfure de carbone, pentane, . . .), l'évaporation se produit en *b*, le ballon ne sert qu'à homogénéiser le mélange. Lorsque l'un au moins des liquides est peu volatil à la température ordinaire, une résistance électrique placée sous le ballon en permet l'évaporation rapide.

Ce carburateur nous a permis de réaliser, pendant plus de quatre heures, un mélange de composition rigoureusement constante. Les prélèvements faits toutes les heures n'ont pas accusé de différences supérieures à celles pouvant provenir des erreurs d'analyse, comme le montrent les chiffres suivants :

Analyses de l'essai n° 8 du tableau XXII.

Temps . 14 h. 30.	15 h. 05.	15 h. 48.	16 h. 55.	17 h. 30.	18 h. 49.
Départ	1 ^{er} prélèvem.	2 ^e prélèvem.	3 ^e prélèvem.	4 ^e prélèvem.	5 ^e prélèvem.
C ² H ¹² p. 100	4,09	4,00	4,01	4,12	3,98

CHAPITRE II.

L'OXYDATION LENTE LUMINEUSE DES MÉLANGES D'AIR ET D'OXYDE DE CARBONE.

Nous avons tout d'abord examiné, au moyen de notre premier appareil (fig. 9, § 4 du chapitre I), les *mélanges d'air et d'hydrogène*. Nous n'avons jamais observé de phénomènes lumineux avant l'inflammation. Quelle que soit la concentration en combustible, la flamme s'allumait et s'éteignait à peu près toutes les secondes, à l'extrémité du tube d'arrivée des gaz frais. Suivant la teneur en hydrogène, l'inflammation nécessitait une température de 530° à 600°, dans le cas des mélanges soigneusement desséchés. L'eau oxygénée n'a jamais pu être caractérisée dans les produits de combustion. S'il s'en formait, elle avait tout le temps de se dissocier, puisque les gaz brûlés devaient traverser toute l'enceinte, avant de parvenir dans le barboteur *C* contenant le réactif.

Les températures d'inflammation obtenues ici sont beaucoup plus élevées que celles trouvées précédemment dans notre pyromètre. Cela est dû à la présence, dans le tube de combustion, de quantités considérables de gaz brûlés.

Nous avons ensuite étudié, avec le même appareil, les *mélanges d'oxyde de carbone et d'air*.

§ 1^{er}. — Essais avec un débit lent (6a).

(0,3 à 2 litres/heure.)

Les premiers essais ont été faits avec une vitesse assez faible du courant gazeux. Dans ce cas, la dessiccation des mélanges était possible avec des laveurs de Guichard identiques à ceux de la figure 3. Dans toutes ces expériences, les gaz étaient soigneusement desséchés.

1° *Domaine de températures de la luminosité.*

Avec des débits inférieurs à deux litres à l'heure, il est impossible d'obtenir la flamme. Au fur et à mesure que les gaz frais arrivent dans le tube de combustion, les produits de l'oxydation lente empêchent l'inflammation de se produire, bien qu'ils soient sans action sur les températures d'inflammation. Seule est visible la luminosité, analogue à celle observée dans notre pyromètre.

Voici, pour le mélange à 31,90 p. 100 d'oxyde de carbone, les résultats de nos observations, lorsque nous avons fait varier le débit. Avec un débit de 340 cm³ à l'heure, la luminosité de couleur bleu foncé, commence à être visible vers 620°; à 630°, elle est encore très faible; son intensité croît avec la température et, à 650°, elle est assez vive, mais beaucoup moins cependant que celle obtenue par introduction brusque de ce mélange dans le pyromètre, porté à la même température. A 680°, la luminosité n'est pas plus intense, et on n'observe pas d'inflammation: cependant le mélange à 31,90 p. 100 aurait dû s'enflammer à 655°. La luminosité n'est jamais émise par tous les gaz contenus dans l'enceinte, mais seulement par ceux situés au voisinage du tube d'entrée.

Avec un débit de 615 cm³ à l'heure, la luminosité apparaît toujours à 620°, mais son intensité croît plus rapidement qu'avec un débit plus faible. De 650° à 700°, elle reste à peu près constante; seul le volume des gaz lumineux dans l'enceinte décroît un peu, lorsque la température s'élève. Il n'y a pas d'inflammation.

Les débits de 940 et 1.410 cm³ à l'heure ont donné des résultats à peu près identiques, sauf le fait que la luminosité est plus intense aux environs de la température à laquelle devrait se produire l'inflammation. Avec le débit augmente aussi la portion de l'enceinte occupée par les gaz lumineux.

Nous avons opéré de même avec divers autres mélanges contenant plus ou moins d'oxyde de carbone. Un accroissement de débit augmente notablement l'intensité de la luminosité aux températures voisines de celle à laquelle devrait se produire l'inflammation. En outre, la température d'apparition de la luminosité diminue de 5 à 10° quand le débit croît de 250 à 1.500 cm³.

La concentration en oxyde de carbone a une importance consi-

dérable sur cette température d'apparition, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU XVII.

Domaine d'existence de la luminosité (débit de 1.000 cm³/heure).

CONCENTRATION EN CO p. 100.	TEMPÉRATURE D'APPARITION de la luminosité.	TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION, déterminée au pyromètre.
10,45	640°	656°
19,90	630°	654°
25,75	620°	655°
31,90	615°	655°
43,55	610°	658°
57,10	600°	670°
71,45	615°	692°
86,35	640°	706°

Ces chiffres ont été obtenus avec un débit de 1.000 cm³ à l'heure. L'intensité maximum de la luminosité varie dans le même sens que l'intervalle qui sépare la température d'apparition des phénomènes lumineux de la température d'inflammation, sauf pour les mélanges tenant plus de 55 p. 100 d'oxyde de carbone. Ceux-ci sont lumineux dans un grand intervalle de températures en dessous de leur température d'inflammation, mais l'intensité de la luminosité n'atteint jamais la même valeur que celle des mélanges entre 35 et 45 p. 100.

On voit immédiatement, d'après le tableau XVII, que les mélanges contenant moins d'oxyde de carbone que le mélange théorique (27,8 p. 100), sont le siège d'une oxydation lente lumineuse, dans un intervalle de températures nettement plus faible que celui des mélanges à forte teneur en combustible. La luminosité de ces derniers mélanges est beaucoup plus intense que celle fournie par les premiers. Nous verrons plus loin, que ceci est une des règles générales de l'oxydation lente lumineuse.

2° Vitesse de l'oxydation lente.

L'analyse des produits de combustion ne nous a jamais montré l'existence d'autre corps que l'anhydride carbonique. Les solutions d'iodure de potassium, de sulfate hypovanadique n'ont pas révélé la formation de peroxydes.

Nous avons, pour plusieurs mélanges, mesuré le taux d'anhydride carbonique formé, par rapport à la quantité maximum qui pourrait prendre naissance si tout le combustible était oxydé dans le cas des mélanges contenant un excès d'air, ou si tout l'oxygène de l'air était fixé par l'oxyde de carbone dans le cas des mélanges contenant un excès de ce corps.

Le tableau XVIII donne les résultats obtenus pour trois mélanges. Les deux premiers sont susceptibles de subir une oxydation complète; le troisième au contraire, à 43,45 p. 100, ne peut être entièrement brûlé; seule la quantité d'oxyde de carbone représentant 22,75 p. 100 du volume total peut passer à l'état de gaz carbonique.

TABLEAU XVIII.

Vitesse de l'oxydation lente.

CO P. 100.	TEMPÉRA- TURES.	DÉBITS (CM ³ /HEURE).		
		250.	500.	1.000.
19,90.....	600°	15,1	8,5	7,1
	620°	26,6	20,7	15,8
	640°	60,6	56,1	37,0
	650°	70,1	69,3	"
	660°	85,0	81,9	56,0
25,75.....	600°	15,9	14,5	11,5
	620°	35,6	26,4	20,8
	640°	58,2	45,6	40,2
	650°	72,7	58,8	"
	660°	84,5	"	69,2
43,55.....	600°	14,8	10,0	4,8
	620°	32,2	24,4	14,2
	640°	45,6	36,4	32,8
	650°	69,8	60,2	"
	660°	80,1	76,3	55,1

Durant chacune de ces expériences, la température du four était maintenue constante à $\pm 2^\circ$ près.

La luminosité correspond donc à une oxydation relativement importante de l'oxyde de carbone. Toutefois, son intensité ne varie pas dans le même sens que la vitesse d'oxydation, car elle est toujours plus considérable dans le cas des mélanges contenant un excès d'oxyde de carbone, tels que le troisième mélange

du tableau précédent, alors que la vitesse d'oxydation est plus faible.

Notre appareil de détermination des températures d'inflammation nous a permis de constater que, lorsque les gaz, quelques minutes après leur introduction, cessent d'être lumineux, ils contiennent encore suffisamment d'oxygène pour brûler sous une pression inférieure à la pression atmosphérique. Il suffit pour provoquer cette inflammation, de détendre le mélange. Si la température de l'enceinte est trop basse, ou si le mélange est resté trop longtemps dans le récipient, la flamme ne se produit plus, mais la luminosité réapparaît pendant quelques secondes sous l'effet de la détente.

§ 2. — Essais avec un débit rapide.

Avec un débit de un à deux litres à l'heure, la luminosité n'a jamais été, même au voisinage de la température d'inflammation, aussi intense que celle obtenue avec notre premier appareil. En outre, l'enceinte peut être portée à une température supérieure de plus de 20° à la température d'inflammation d'un mélange, celui-ci ne s'enflamme pas, il continue seulement à subir l'oxydation lente lumineuse.

Nous avons alors substitué aux laveurs de Guichard à acide sulfurique, trois flacons laveurs de Durand L_1 , L_2 et L_3 (fig. 9), ce qui nous a permis d'augmenter le débit jusqu'à 8 litres à l'heure.

Dans ces conditions, l'inflammation a toujours lieu à des températures très voisines de celles déterminées précédemment. Les phénomènes lumineux sont aussi intenses que ceux obtenus avec le pyromètre. La luminosité ne se manifeste pas dans tout le volume du tube. Les gaz arrivent à l'extrémité gauche de cette enceinte. Avec un débit de 5 à 6 litres à l'heure, la luminosité commence un centimètre au delà et s'étend sur une longueur de quatre centimètres. Le maximum d'intensité est situé presque sur le front gauche de la zone lumineuse. Au delà, cette intensité décroît régulièrement. La moitié droite de l'enceinte n'est jamais lumineuse, sauf avec les débits plus élevés qui déplacent la zone de luminosité dans le sens du courant gazeux.

Avec un débit de 6 litres à l'heure, la luminosité apparaît à

une température plus basse que lorsque le débit est inférieur à deux litres, comme le montre le tableau XIX :

TABLEAU XIX.

Domaine d'existence de la luminosité (débit de 6 litres/heure).

CO P. 100.		TEMPÉRATURE d'apparition de la lumino- sité.	TEMPÉRATURE à laquelle se produit l'inflammation.	TEMPÉRATURE d'inflammation mesurée précédemment.
24,30	Gaz secs.	618°	652°	654°
	Gaz humides.	615°	624°	"
53,10	Gaz secs.	576°	660°	660°
	Gaz humides.	572°	637°	"
79,00	Gaz secs.	582°	687°	694°
	Gaz humides.	575°	665°	"

Juste au-dessus de la température à laquelle se produit l'inflammation, la combustion vive n'est pas continue. La flamme s'allume et s'éteint fréquemment. Elle s'allume toujours au voisinage du tube d'arrivée des gaz frais. Elle se déplace de la gauche vers la droite dans la zone lumineuse et s'éteint avant d'avoir atteint l'extrémité de cette zone. La luminosité cesse à peu près complètement au moment de l'extinction. Elle réapparaît presque aussitôt, son intensité augmente jusqu'à ce que la flamme prenne naissance à nouveau. L'intervalle de temps, qui sépare deux flammes, ne dépasse jamais deux secondes.

Si la température du récipient de combustion croît au delà de la température d'inflammation, les flammes se succèdent de plus en plus rapidement; finalement, il s'établit une flamme fixe à l'extrémité du capillaire, aucune luminosité n'est plus visible.

La composition du mélange influe :

1° Sur l'intervalle de température qui sépare l'apparition de la luminosité de l'inflammation. Cet intervalle est bien plus considérable pour les mélanges contenant un excès d'oxyde de carbone que pour ceux contenant un excès d'air.

2° Sur l'intensité de la luminosité qui varie dans le même sens, sauf dans le cas des mélanges très riches en combustible.

3° Sur les dimensions des flammes qui se succèdent dans le récipient. Les flammes les plus grandes et qui parcourent toute

la zone lumineuse, sont celles des mélanges tenant de 30 à 50 p. 100 d'oxyde de carbone. En deçà et au delà, elles sont de plus en plus faibles et moins étendues.

Les expériences faites avec des gaz à peu près saturés de *vapeur d'eau* à la température de la pièce ($18^{\circ} \pm 1^{\circ}$), prouvent que l'humidité n'influe guère sur la température d'apparition de la luminosité. Les températures d'inflammation obtenues sont plus basses que celles des mêmes mélanges desséchés par passage *rapide* dans L_1 , L_2 , L_3 et P , comme il fallait s'y attendre. L'intensité de la luminosité ne nous a jamais paru modifiée par la présence de vapeur d'eau.

Quelle que soit la composition du mélange, le seul produit de combustion que nous ait, ici aussi, révélé l'analyse, est l'anhydride carbonique. Lorsqu'il n'y a pas inflammation, il ne se forme qu'une assez faible quantité de ce corps. En effet, la durée du séjour des gaz dans un récipient de 230 cm³, n'est pas considérable. Compte tenu de la dilatation thermique, un mélange qui, à froid, traverse l'appareil avec un débit de 6 litres à l'heure, séjourne environ cinq minutes dans ce récipient porté à 650°. Le rapport de l'oxyde de carbone transformé en anhydride carbonique, à la quantité de ce combustible contenu dans le mélange, dépasse rarement 10 p. 100.

Pour refroidir rapidement les gaz à leur sortie de la chambre de combustion, nous les avons fait, dans certains essais, traverser un tube capillaire plongé dans un mélange de glace et de sel marin. Malgré cette précaution, jamais nous n'avons pu constater une action quelconque des gaz brûlés sur un réactif usuel des peroxydes. Si, comme beaucoup le supposent, il se forme de tels corps dans toute oxydation, ils sont, dans ce cas, malgré les précautions prises, dissociés avant d'arriver dans le réactif.

En résumé, ces expériences nous permettent de conclure que l'apparition de la luminosité correspond à une oxydation assez lente, mais cependant notable des mélanges d'oxyde de carbone et d'air. Toutefois, l'intensité de la luminosité ne varie pas dans le même sens que la vitesse de cette oxydation, puisqu'elle est plus considérable dans les mélanges ne contenant qu'une quantité relativement faible d'oxygène (3 à 4 fois moins d'oxygène que d'oxyde de carbone) et qu'elle augmente avec le débit du courant gazeux. Enfin, nous avons constaté que la luminosité qui se manifeste au début de l'oxydation du mélange, cesse bien avant que l'oxydation soit complète.

CHAPITRE III.

L'OXYDATION LENTE LUMINEUSE DES MÉLANGES D'AIR ET DE SULFURE DE CARBONE.

Nous avons ensuite étudié l'oxydation lente des mélanges d'air et de sulfure de carbone.

§ 1^{er}. — Méthode d'étude.

Cette étude a été faite principalement au moyen de l'appareil de la figure 9 (voir page 71). Toutefois, lorsque nous avons voulu recueillir le monosulfure de carbone, qui prend naissance dans cette oxydation, nous avons construit un dispositif très simple, composé de trois barboteurs contenant du sulfure de carbone et d'un tube en verre pyrex de 2 cm. de diamètre et 50 cm. de long, étiré à une extrémité et fermé à l'autre par un bouchon à travers lequel passent la tige d'un thermomètre et un tube servant à introduire le mélange gazeux. Un courant d'air comprimé très régulier, de débit connu (3 litres/heure), traversait l'appareil. Le tube était chauffé, sur une partie de sa longueur seulement, par un four électrique à la température de $310 \pm 10^\circ$. Le débit d'air et la température des barboteurs étaient choisis de manière à obtenir un mélange tenant 27 à 30 p. 100 de sulfure de carbone. C'est dans ces conditions que le rendement de l'oxydation lente en monosulfure de carbone est le meilleur.

Le sulfure de carbone utilisé était, ici aussi, le sulfure pur du commerce, employé tel quel, ou après purification et distillation fractionnée comme il a été indiqué plus haut (1^{re} partie, chapitre IV, § 1).

Dans une partie de ces expériences, l'air n'était pas desséché, mais arrivait directement de *N* aux robinets II et III. Quelques-unes de nos observations sont résumées dans le tableau XX.

TABLEAU XX.

ESSAI.	CS ² p. 100.	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	T.	REMARQUES.
N ^o 1.....	2.7	110°	135°	146°	148°	Gaz secs.
N ^o 2.....	5.2	120°	140°	162°	162°	Gaz secs.
N ^o 3.....	7.4	125°	140°	185°	174°	Gaz humides.
N ^o 4.....	13.5	125°	150°	241°	212°	Gaz humides.
N ^o 5.....	19.1	150°	175°	276°	251°	Gaz humides.
N ^o 6.....	24.3	200°	210°	319°	278°	Gaz secs.
N ^o 7.....	27.4	"	240°	344°	297°	Gaz humides.
N ^o 8.....	29.9	220°	280°	368°	310°	Gaz secs.
N ^o 9.7.....	31.4	"	290°	378°	321°	Gaz secs.

θ_1 = température d'apparition du dépôt de monosulfure.
 θ_2 = température d'apparition de la luminosité.
 t_1 = température d'inflammation obtenue ici.
T = température d'inflammation obtenue avec le pyromètre.

§ 2. — Domaine d'existence de la luminosité.

Dans la troisième colonne du tableau XX, sont données les températures θ_2 , auxquelles la luminosité devient perceptible. Ces chiffres ne peuvent pas être déterminés avec beaucoup de précision, car, pour un même mélange, les écarts de détermination entre deux expériences successives, sont de près de cinq degrés.

La luminosité est d'abord de couleur bleu pâle, presque blanchâtre, puis, quelques degrés avant l'apparition de la flamme, elle devient d'un bleu vif, et même parfois violette, dans le cas des mélanges donnant lieu à une déflagration assez violente.

Lorsque la concentration volumétrique en sulfure de carbone est inférieure à 6,54 p. 100 (excès d'air), l'apparition de la luminosité ne précède que de peu l'inflammation. L'intervalle séparant θ_2 de la température t_1 , à laquelle se produit l'inflammation, croît d'ailleurs en même temps que la teneur en sulfure. Il faut en conclure que la présence d'un excès d'air est nettement défavorable à l'existence de cette oxydation lente lumineuse.

Les mélanges contenant un excès de sulfure de carbone sont au contraire lumineux à une température θ_2 bien inférieure à la température t_1 à laquelle l'inflammation peut se produire, dans ces conditions. Il ne faut pas oublier que la température t_1 est ici bien supérieure à la température d'inflammation T, lue sur la courbe de la figure 8. Cela est dû à l'action, sur T, des produits d'oxydation.

L'intensité de la luminosité varie beaucoup avec la composition du mélange. Tant que la teneur en sulfure de carbone ne dépasse pas 10 p. 100, la luminosité, juste en dessous de la température t_1 , n'est jamais très intense. Mais de 10 à 15 p. 100, cette intensité croît énormément, pour diminuer ensuite légèrement, lorsque le mélange contient plus de 18 p. 100 de combustible.

Ainsi, le mélange à 29.9 p. 100 présente une luminosité beaucoup plus intense que le mélange à 5.2 p. 100, bien que, par combinaison de tout l'oxygène, il ne puisse fournir que très peu d'anhydrides carbonique et sulfureux.

Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'oxyde de carbone, la luminosité est visible dans tout le récipient et a sensiblement la même intensité en tous les points. Toutefois, juste avant que se produise l'inflammation, l'intensité de la luminosité croît beaucoup plus rapidement dans la partie droite de l'enceinte, au voisinage du tube de sortie du courant gazeux, c'est-à-dire dans les gaz qui ont subi le plus longtemps l'oxydation lente. La flamme s'amorce en cet endroit, pour remonter vers l'orifice du tube d'arrivée des gaz frais.

§ 3. — L'inflammation.

L'aspect de la flamme et sa vitesse sont nettement différents suivant la composition du mélange.

Les mélanges à très faible teneur en sulfure de carbone (essai n° 1) donnent une flamme bleue, légèrement diffuse, assez peu brillante, qui se déplace lentement. La vitesse et l'éclat de la flamme augmentent avec la concentration en combustible. Lorsque cette concentration dépasse 10 p. 100, la flamme, éblouissante et très rapide, prend une allure explosive. Un bruit très net est perceptible et l'onde de compression fait sauter les raccords de caoutchouc reliant l'enceinte au robinet IV et au flacon C. Les mélanges contenant plus de 25 p. 100 de sulfure, brûlent avec une flamme moins brillante, beaucoup plus calme et dont la vitesse décroît rapidement, lorsque la quantité de combustible augmente. Dans ce dernier cas, la flamme est de couleur variable; elle est parfois colorée en jaune ou en rouge, alors que les mélanges moins riches ont une flamme bleue.

§ 4. — Formation du monosulfure de carbone.

Quelle que soit la composition du mélange (excès d'air ou excès de sulfure de carbone), le dépôt brun foncé de monosulfure de carbone (voir page 61) se forme sur les parois du tube de combustion, bien avant qu'il y ait inflammation. L'apparition de ce dépôt précède légèrement l'apparition de la luminosité. Gill, Mardles et Tett (51) éclairaient leur tube de combustion par une extrémité au moyen d'un pinceau lumineux très intense et observaient latéralement la lumière diffusée par les gaz qui sortaient de la partie chauffée de leur tube. Grâce à ce dispositif ils ont constaté que le premier indice de transformation du mélange était l'apparition de flocons d'un brouillard très fin. Au fur et à mesure que s'élevait la température du tube, ce brouillard s'épaississait et la luminosité apparaissait bientôt. L'aspect de ce brouillard leur a permis de conclure qu'il devait être formé plutôt de particules solides que liquides.

Bien que ces auteurs ne signalent pas avoir obtenu de monosulfure de carbone, nous avons pensé que ce brouillard pouvait être constitué de fines particules de ce corps. Nous avons éclairé notre tube de combustion, en envoyant par une extrémité du four un faisceau de rayons parallèles émis par une lampe pointolite de 500 bougies. La lumière diffusée était observée par l'ouverture latérale du four.

Nous avons constaté que la température d'apparition du brouillard coïncide à peu près avec la température à laquelle commence à se former le dépôt de monosulfure, la précédant parfois de quelques degrés. Nous donnons, dans la seconde colonne du tableau XX, la température θ_1 d'apparition de ce dépôt. Les essais 7 et 9, qui ont été faits dans l'appareil destiné à la préparation du monosulfure, ne nous ont pas fourni ce renseignement.

Le tableau XX montre que la formation de CS commence environ 20° en dessous de la température d'apparition de la luminosité pour les mélanges tenant moins de 10 p. 100 de sulfure de carbone. Cet intervalle augmente cependant un peu avec la concentration du mélange en combustible, de façon irrégulière d'ailleurs.

Le monosulfure de carbone se forme à température d'autant plus basse, que le mélange contient plus d'oxygène. Par contre, la quantité de monosulfure formé dans l'oxydation lente, varie

en sens inverse de la concentration en oxygène du mélange. Le rendement est aussi fonction de la température à laquelle se fait l'oxydation. Juste en dessous de la température t_1 , il est un peu plus considérable que lorsque la luminosité n'est pas encore perceptible.

Il faut remarquer que les mélanges dont l'oxydation fournit le plus de monosulfure, sont justement ceux dont les températures d'inflammation T sont élevées par la présence de gaz brûlés. Comme en outre, le rendement est le meilleur au voisinage de la température t_1 , la formation de CS semble donc facilitée par l'action *inhibitrice* des produits de la combustion lente.

§ 5. — Rôle de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau ne semble pas influencer considérablement la luminosité, ni les réactions aboutissant à la formation du monosulfure. En effet, dans le tableau XX, les essais n^{os} 3, 4, 5 et 7 ont été faits avec des gaz saturés d'humidité à 17-18°. Aucune des températures θ_2 , θ_1 et t_1 n'a été modifiée. Il faut en conclure que ce corps ne joue pas un rôle perceptible dans les réactions d'oxydation des mélanges d'air et de sulfure de carbone.

En résumé, comme pour les mélanges d'oxyde de carbone et d'air, l'oxydation lente lumineuse est plus intense et a un domaine de températures plus étendu dans le cas des mélanges contenant un excès de vapeur combustible. Ici aussi, la luminosité cesse bien avant que l'oxydation soit complète.

Nous avons mis en évidence un produit intermédiaire de combustion, le monosulfure de carbone (CS)¹⁾, dont la formation semble liée à l'apparition de la luminosité, qui a lieu quelques degrés au-dessus de la température minimum exigée pour l'obtention de ce corps. *Les conditions optima de préparation du monosulfure coïncident avec les conditions nécessaires à l'existence du domaine de températures le plus étendu de la luminosité.*

CHAPITRE IV.

L'OXYDATION LENTE LUMINEUSE DES MÉLANGES D'AIR ET D'HYDROCARBURE SATURÉ.

Nous avons vu que Perkin (48) a montré l'existence de phénomènes lumineux dans l'oxydation lente des mélanges d'air et d'hydrocarbures saturés. Depuis, certains des auteurs qui ont étudié les produits de cette oxydation, ont observé ces luminosités, lorsque leur appareillage le permettait. Les températures auxquelles ces expérimentateurs opéraient, sont très inférieures à la plupart des températures d'inflammation obtenues, pour les mêmes mélanges, par les principales méthodes de détermination (pyromètre, tube concentrique, compression adiabatique).

Pour expliquer ce fait, nous avons entrepris l'étude systématique du domaine d'existence de l'oxydation lente lumineuse de ces mélanges en fonction de la concentration en combustible, avec quelques hydrocarbures saturés, liquides à la température ordinaire.

Méthode d'étude.

La plupart des mélanges d'air et d'un hydrocarbure ont été préparés à l'aide du *carburateur* (chapitre I, § 4, fig. 10). Cette précaution nous a semblé indispensable pour en assurer l'homogénéité, surtout lorsqu'ils étaient très riches en combustible (jusqu'à 15 p. 100 en volume). En outre, très fréquemment nous avons étudié des mélanges d'un hydrocarbure et de divers corps organiques bien moins volatils. Aussi nous a-t-il fallu utiliser le même appareil, pour opérer le plus facilement possible dans des conditions identiques, avec le carbure seul comme avec le mélange le contenant,

Les combustibles qui ont fait l'objet de mesures, sont :

1° Le *pentane normal*, C^5H^{12} . — Une partie des essais ont été faits directement avec le produit commercial; une autre partie, après distillation fractionnée de ce produit. La fraction utilisée dans ce cas, passait entre $36^{\circ}0$ et $36^{\circ}3$ sous 757 mm. de pression.

Nous avons constaté que les impuretés usuelles du produit commercial : isopentane et carbures cycliques saturés, ne modifiaient en rien l'oxydation lente lumineuse. Nous avons en effet ajouté jusqu'à 10 p. 100 de ces corps sans modifier les phénomènes observés. D'autre part, nous n'avons jamais obtenu de différence entre le pentane rectifié et le produit commercial. Dans ces conditions, nous avons pu continuer nos essais avec celui-ci.

2° L'*hexane normal*, C_6H_{14} . Il provenait de la distillation du pétrole ou avait été préparé par synthèse à partir de l'iodure d'hexyle. Les deux liquides bouillent à 68,5° sous 751 mm. Aucune différence n'a été observée entre eux.

3° L'*heptane normal*, C_7H_{16} , provenant du pétrole; il distille entre 98°0 et 98°3 sous 754 mm.

Les mélanges ont toujours été analysés à l'eudiomètre, car nous n'avons jamais fait d'essais avec des mélanges tenant moins de 1,30-1,50 p. 100 de carbure, limite inférieure d'inflammabilité de ces corps dans les eudiomètres employés. Les mélanges tenant plus de 2,41 p. 100 de pentane, 2,16 p. 100 d'hexane ou 1,82 p. 100 d'heptane étaient, au préalable, additionnés d'un excès d'oxygène.

I. — L'oxydation du pentane.

§ 1^{er}. — Divergences des résultats antérieurs.

Les températures d'inflammation des mélanges de pentane et d'air ont été déterminées avec précision par Mason et Wheeler (6), au moyen de la méthode du *pyromètre*. Ils ont trouvé des températures décroissantes, quand augmente la concentration en pentane. Le mélange tenant 1, 5 p. 100 s'enflamme à 548°, le mélange tenant 7,65 p. 100, à 476°.

Dixon (54) a obtenu, par la méthode du tube concentrique, l'inflammation du pentane, dans l'air, à 560-570° et dans l'oxygène, à 550°. A l'aide de la méthode de compression adiabatique, il a déterminé des températures comprises entre 445° et 510° pour divers mélanges de pentane, d'oxygène et d'azote.

Tizard (14) donne pour température du mélange à 2,3 p. 100 : 320°.

Lewis (24) ainsi que Dumanois et Mondain-Monval (25) ont chauffé progressivement en vase clos des mélanges de pentane et d'air, le premier à partir de la pression atmosphérique, les seconds à partir d'une pression initiale de 5 kgs. Ils ont obtenu une déflagration entre 255° et 220°, lorsque leurs mélanges contenaient un excès de pentane. Avec un excès d'air, ils n'ont constaté, vers 250°, qu'un point d'inflexion (Critical Inflexion Temperature, ou C. I. T.) de leurs courbes pression-température.

Mondain-Monval et Quanquin (53), dans l'étude des produits de la combustion lente des mêmes mélanges au moyen de la méthode du courant gazeux, n'ont pas obtenu d'inflammation à ces températures, mais simplement une lueur vers 330°.

Il existe donc des divergences considérables entre les résultats des différents expérimentateurs, suivant qu'ils ont brusquement porté les mélanges à température élevée, ou qu'ils les ont chauffés progressivement en vase clos. Il importait de voir si l'on devait attribuer au chauffage progressif, le fait que les mélanges qui y sont soumis, s'enflamment environ 300° plus bas que lorsqu'ils sont échauffés très brusquement.

La méthode du tube nous a semblé convenir le mieux à cet examen, car elle permet d'étudier l'action d'une élévation progressive de la température, comme les appareils de Lewis et de Dumanois et Mondain-Monval. En même temps, elle soumet à ces différentes températures des gaz frais et non des gaz ayant subi une oxydation préalable, pendant un temps assez long. Enfin, le séjour du mélange dans le tube est suffisant (12 minutes à 250°, pour un débit de 5 litres à l'heure) pour que l'action de l'oxydation lente puisse se faire sentir.

Les résultats que nous avons obtenus sont très différents suivant que la concentration en combustible est inférieure ou supérieure à celle du mélange théorique : 2,41 p. 100 (7a).

§ 2. — L'oxydation des mélanges contenant un excès d'air.

Lorsqu'un tel mélange traverse le tube de combustion dont la température croît régulièrement de 20° à 700°, rien n'est visible

dans l'obscurité jusque vers 240° . A cette température θ_1 , un peu plus basse que la C. I. T. de Lewis, une luminosité excessivement faible devient perceptible. Son intensité croît assez rapidement jusque vers $300-330^{\circ}$, puis ne semble plus augmenter. Dès que le tube atteint $525-550^{\circ}$, l'incandescence des parois masque toute luminosité. L'inflammation se produit seulement vers $660-670^{\circ}$. La flamme, de couleur bleue, presque identique à celle que l'oxyde de carbone donne, à peu près aux mêmes températures, apparaît au voisinage du point d'arrivée des gaz dans l'enceinte. Elle n'est jamais continue, même au-dessus de 700° : elle s'allume et s'éteint toutes les demi-secondes.

Dans le tableau XXI sont résumés les résultats de nos observations sur cinq de ces mélanges :

TABEAU XXI.

ESSAI.	C ² H ¹² p. 100.	DÉBIT. (litres/heure)	TEMPÉRATURE θ_1 d'apparition de la luminosité.	TEMPÉRATURE t à laquelle l'inflammation a lieu :
N° 1.....	1,30	5,70	250°	680°
N° 2.....	1,55	5,30	245°	670°
N° 3.....	2,10	3,00	242°	670°
N° 4.....	2,30	5,10	230°	660°
N° 5.....	2,35	4,30	230°	660°

L'aspect de la luminosité est le même dans tous les cas, lorsque la température du tube a dépassé 300° , mais, entre la température d'apparition θ_1 et 300° , cet aspect dépend de la composition du mélange.

Voici les différences que nous avons relevées entre les essais précédents suivant leur teneur en pentane :

Essai n° 1. — Entre 250° et 300° , la luminosité est toujours calme, elle a, en tous les points du récipient, une même intensité qui croît avec la température.

Essai n° 2. — L'éclat de la luminosité croît d'abord rapidement de 245° à 260° , et est égal en tous les points de l'enceinte. Puis, entre 260° et 275° , il présente des maximums et des minimums très accentués vers 265° , beaucoup moins prononcés vers 275° . Au-dessus de cette température, la luminosité redevient à peu près calme.

Essai n° 3. — Entre 255° et 280° , la luminosité présente des maximums et des minimums encore plus accentués. Ces maximums d'intensité se déplacent dans le tube de combustion, remontant le courant gazeux de l'orifice de sortie des gaz, jusqu'à l'orifice d'entrée. Ce ne sont pas des flammes, même très diffuses, comme nous en avons obtenu dans d'autres cas mentionnés plus loin, car ces zones de luminosité intense ne présentent pas l'éclat beaucoup plus considérable qu'ont toujours les flammes, et elles mettent de 4 à 5 secondes à parcourir les dix centimètres séparant les extrémités du tube de combustion.

Essais n°s 4 et 5. — La luminosité a le même aspect que dans le cas précédent, dans les mêmes intervalles de températures. Toutefois, son intensité est plus forte et, au lieu d'être de couleur bleue pâle comme dans les essais précédents, elle est par instants violette.

Le tableau XXI montre que l'apparition de la luminosité accompagne ou précède très légèrement le phénomène d'augmentation de pression observé par Lewis et par Dumanois et Mondain-Monval, pour les mêmes mélanges. Nous pouvons donc affirmer que la luminosité acquiert une intensité assez considérable au moment où se produit une réaction avec augmentation de volume.

§ 3. — L'oxydation des mélanges contenant un excès de carbure.

Dès que la concentration en pentane dépasse la teneur du mélange théorique (2,41 p. 100), les phénomènes observés sont tout différents.

Jusque vers 200° , rien n'est visible. Mais, à partir d'une température θ_1 , voisine de 220° une luminosité commence à être perceptible, avec une attention soutenue. Elle reste faible jusque vers 240° . A partir de cette seconde température θ_2 , son intensité croît rapidement, surtout dans la partie droite de l'enceinte (les gaz arrivent par la gauche). Puis, aux environs de 260° (*température t_1 de première inflammation*) une *flamme très nette et très brillante* prend naissance auprès de l'orifice de sortie du mélange, c'est-à-dire dans les gaz ayant séjourné le plus longtemps dans le tube de combustion. Elle se propage lentement vers l'autre extrémité du tube, et met toujours au moins une seconde à faire ce parcours.

Si la température du four électrique continue à croître progressivement, il se produit quelques secondes plus tard une deuxième flamme, puis plusieurs autres; l'éclat de ces flammes diminue au fur et à mesure que la température s'élève; elles deviennent plus diffuses et plus lentes. Vers 290° (température t_2) on n'obtient plus de flamme, mais des luminosités dont le maximum d'intensité se déplace dans le tube comme dans les essais 3 et 4. Ces zones de luminosité sont d'ailleurs suivies, dès 300° , par de simples variations d'intensité comme dans l'essai n° 2. Ces variations s'atténuent à leur tour et, au-dessus de 350° , le mélange n'est le siège que d'une oxydation lente lumineuse très calmée, de même intensité en tous les points du tube de combustion. Comme avec les mélanges contenant un excès d'air, l'incandescence des parois masque bientôt ces phénomènes. Entre 670° et 710° (température T de deuxième inflammation) l'inflammation du mélange se produit à l'extrémité du capillaire par lequel il arrive. La flamme n'est pas continue; elle présente ici aussi, des pulsations.

Le tableau XXII résume quelques-unes de nos observations :

TABLEAU XXII.

ESSAI.	C ² H ¹² p. 100.	DÉBIT.	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	t_2 .	T.
N° 6.....	2,60	5,40	225°	237°	263°	285°	672°
N° 7.....	3,05	5,60	220°	242°	262°	290°	678°
N° 8.....	4,05	6,50	221°	240°	262°	292°	681°
N° 9.....	4,90	5,90	225°	240°	262°	292°	"
N° 10.....	6,15	5,80	225°	235°	261°	286°	710°
N° 11.....	8,40	5,50	230°	242°	261°	284°	1 ^{re} inflam. impossible.
N° 12.....	11,80	6,20	230°	246°	260°	277°	Idem.
N° 13.....	16,55	4,80	225°	244°	259°	270°	Idem.

L'influence de la concentration, sur la température t_1 de première inflammation, n'est jamais considérable. Cette température baisse de 4° , quand la concentration en pentane passe de 2,60 p. 100 à 16,55 p. 100. Au contraire, l'intervalle de température dans lequel se produit cette inflammation, diminue rapidement pour des teneurs supérieures à 5 p. 100. L'aspect de la flamme est presque toujours le même. Seuls les mélanges de concentration très élevée en combustible ont une flamme plus diffuse, à bords peu nets, assez semblable aux dernières flammes d'un mélange à 5 p. 100, mais beaucoup plus brillantes.

Toutes les flammes qui se propagent entre 260° et 290° , dans les mélanges d'air et de pentane en excès, prennent naissance au voisinage du tube de sortie des gaz. Ce fait semble prouver que l'inflammation n'est possible, à ces températures, que grâce à la formation, durant la période préalable d'oxydation lente lumineuse, de produits intermédiaires dont la combustion est susceptible d'enflammer les mélanges. Car ce ne sont pas seulement ces produits intermédiaires qui brûlent, puisque la flamme se propage jusque dans les gaz frais, qui viennent d'arriver dans le tube de combustion. Ces produits intermédiaires se formeraient facilement à la condition que la quantité d'oxygène contenue dans les mélanges ne soit pas suffisante pour permettre l'oxydation complète de tout le pentane. Nous n'avons pas cherché à caractériser tous les corps qui se forment par oxydation incomplète de ce carbure. De nombreux auteurs ont déjà montré la formation d'alcools, d'aldéhydes, d'acides gras, de méthane, etc.

Il faut remarquer que les températures auxquelles, par cette méthode, se produit la seconde inflammation (vers 700°), sont très différentes des températures trouvées par Mason et Wheeler. Mais ceci est un des inconvénients, signalé plus haut, de la méthode du tube qui ne peut être employée pour la détermination des températures d'inflammation. Elle donne en effet des valeurs trop fortes, soit lorsque les gaz produits par la combustion lente ont une action sur les températures d'inflammation, soit, plus simplement, lorsque ces gaz brûlés diluent suffisamment le mélange pour ne rendre possible l'inflammation qu'à une température beaucoup plus élevée.

Aussi avons-nous mesuré, au moyen de notre "pyromètre" (1^{re} partie, chapitre I, § 3, fig. 2 et 3) les températures t_1 et T de première et de seconde inflammation de quelques mélanges contenant un excès de pentane. Voici, dans le tableau XXIII, les résultats obtenus :

TABLEAU XXIII.

C_5H_{12} p. 100	2.55	3.90	4.95	6.20	8.30	12.10
t_1	252°	251°	250°	250°	250°	249°
T	522°	498°	"	484°	"	"

La flamme, de couleur bleue, est assez peu brillante, difficilement visible lorsque l'obscurité n'est pas absolue. Celle obtenue par la méthode du courant gazeux avait un éclat beaucoup plus vif et était plus facile à observer. Cela explique peut-être pourquoi Mason et Wheeler ne l'ont pas aperçue.

Les retards à l'inflammation sont considérables. Ils ne sont jamais inférieurs à 20 secondes et ont même atteint jusqu'à 92 secondes.

Pour trois des mélanges étudiés, nous avons déterminé les températures de seconde inflammation. Les valeurs obtenues sont très voisines de celles trouvées par Mason et Wheeler.

II. — L'oxydation de l'hexane.

Comme dans le cas du pentane, les températures d'inflammation de l'hexane normal, données par les différents auteurs, sont très éloignées les unes des autres. Par la méthode de compression adiabatique, Dixon (54) a trouvé que le mélange d'air et d'hexane à 2,1 p. 100 s'enflamme à 500°, Tizard (14) a obtenu la température de 300-306°, pour le mélange à 2,0 p. 100.

Lewis donne comme C. I. T. (voir page 90) de ce corps : 230°. Mondain-Monval et Quanquin ont obtenu, par la méthode du courant gazeux, une simple lueur vers 320°, alors que, deux ans auparavant, Gill, Mardles et Tett (51) avaient signalé avoir eu une flamme à 314°, avec les mêmes mélanges.

Nous avons fait une série de déterminations sur les mélanges d'air et d'hexane. Le tableau XXIV en résume les résultats :

TABLEAU XXIV.

C ⁶ H ¹⁴ p. 100.	DÉBIT.	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	t_2 .	T.
2,05	5,05	230°	255°	Pas d'inflammation avant...		684°
2,60	5,10	220°	245°	254°	271°	672°
4,30	5,20	220°	244°	255°	270°	677°
8,20	5,40	225°	245°	253°	271°	Inflammation impossible
9,50	4,40	225°	248°	252°	266°	Idem.
13,40	5,10	230°	250°	252°	260°	Idem.

Tout se passe comme dans le cas du pentane, mais à des températures légèrement inférieures. La flamme, qui apparaît à la température t_1 , est encore plus brillante que celle du pentane;

elle est aussi un peu plus rapide. Les mélanges contenant un excès d'air ne s'enflamment pas avant 680°.

III. — L'oxydation de l'heptane.

Les seules déterminations de températures d'inflammation des mélanges d'air et d'heptane normal ont été faites par Tizard et Pye (14). Ces auteurs ont trouvé, par la méthode de compression adiabatique, que le mélange à 6,7 p. 100 (en poids) s'enflamme à 285° et le mélange tenant 5,0 p. 100 à 280°.

D'autre part, Lewis donne comme C. I. T. de ce carbure dans l'oxygène : 209°. Mondain-Monval et Quanquin ont obtenu une simple lueur vers 325-330°, mais jamais de flamme, en faisant passer un mélange d'air et d'heptane de composition quelconque dans un tube chauffé.

Voici, dans le tableau XXV, les résultats de quelques-unes de nos mesures :

TABLEAU XXV.

C_7H_{16} p. 100.	DÉBIT.	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	t_2 .	T.
1,55	5,00	230°	245°	Pas de flamme avant		686°
2,10	5,10	225°	240°	259°	269°	678°
3,85	4,80	215°	238°	258°	274°	684°
5,25	5,20	210°	232°	259°	269°	695°
6,10	5,30	210°	234°	257°	264°	Inflammation impossible
8,85	5,80	220°	240°	252°	260°	Idem.

Les phénomènes lumineux sont généralement un peu plus intenses que ceux observés avec le pentane ou l'hexane. Les flammes, d'une belle couleur bleue, sont plus brillantes. Pas plus que dans les autres cas, nous n'avons obtenu de dépôt de carbone, quelle que soit la composition du mélange.

Dans le cas de l'heptane, nous devons constater entre nos températures t_1 de première inflammation et les C. I. T. de Lewis, une discordance plus considérable qu'avec les deux autres carbures.

Nous n'avons pu étudier les mélanges contenant plus de 9 p. 100 d'heptane, car, malgré un chauffage modéré des tubes reliant le carburateur à l'enceinte de combustion, il se produisait des condensations de carbure dans ces canalisations, lorsqu'on y faisait passer un mélange tenant plus de 10 p. 100.

IV. — Observations faites sur les produits de la combustion lente.

L'étude des produits formés au cours de l'oxydation des vapeurs d'hydrocarbures saturés par l'oxygène et par l'air, a fait l'objet de nombreuses recherches. Wheeler et Blair (55) ont étudié cette oxydation entre 450° et 600°, au moyen d'un appareil à circulation de gaz. L'oxydation en tube scellé, maintenu un temps donné à une température connue, a été étudiée par Bone et ses collaborateurs (56), sous diverses pressions. Gill, Mardles et Tett (51), Pope, Dykstra et Edgar (52), ainsi que Mondain-Monval et Quanquin (53), ont déterminé la nature de certains produits de l'oxydation lente de divers hydrocarbures.

Nous nous sommes simplement occupé de préciser un point : celui de voir s'il existe vraiment une température marquant le début de l'oxydation lente. Chaque auteur indique une température en dessous de laquelle il affirme qu'il n'y a plus formation de tel produit intermédiaire de combustion. Ces températures sont assez différentes pour un même produit suivant les expérimentateurs. Cependant ils sont tous d'accord sur le fait que les corps dont on caractérise la présence à la température la plus basse, sont les aldéhydes formique et acétique.

Nous avons recherché à quelle température, les gaz sortant du tube de combustion, n'accusaient plus au réactif de Schiff, placé dans le flacon *C* de la figure 9, la présence de ces composés. Le réactif est très faiblement coloré en rose, dès que le tube de combustion est maintenu à la température de 100°, température bien inférieure à toutes celles indiquées jusqu'à présent, mais seulement par un passage assez prolongé des gaz. Nous nous étions assuré au préalable que le carburant ne contenait pas trace d'aldéhyde. Jusque vers 220°, les gaz, à leur sortie de l'enceinte, ne renferment que de très faibles quantités de ces corps. Dès que la luminosité apparaît, la formation d'aldéhydes augmente parallèlement à l'intensité de cette luminosité. Vers 260°, lorsque la première flamme vient de se propager dans le mélange, une seule bulle de gaz brûlés suffit à colorer intensément le réactif.

Lorsque la température du four dépasse la valeur θ_1 , on observe dans *C* et dans les tubes qui y conduisent les gaz, des vapeurs très denses et la formation, sur les parois, d'un dépôt d'un liquide

huileux à réaction acide. Une goutte de ce liquide approché de la flamme au bout d'un agitateur, brûle en crépitant et en donnant une flamme jaune très brillante. Aucune vapeur n'est visible dans le récipient de combustion, lorsqu'on l'éclaire au moyen d'un faisceau intense de rayons parallèles, comme nous l'avons fait dans le cas du sulfure de carbone.

V. — Conclusions.

Nos expériences prouvent l'existence de deux modes possibles d'inflammation d'un mélange d'air et d'hydrocarbure saturé, contenant plus de carbure qu'il n'en faut pour que soit possible une oxydation totale. Un tel mélange, porté à une température de $260-280^{\circ}$, s'enflamme au bout d'un temps relativement long : 20 à 50 secondes. Porté brusquement à 300° , ce même mélange ne s'enflamme plus, aussi longtemps qu'on attende. Il faut le chauffer au delà de 500° , pour obtenir à nouveau l'inflammation après un retard assez considérable.

Ces faits nous permettent d'expliquer presque toutes les divergences signalées au cours de ce chapitre.

Ce sont les températures de deuxième inflammation (températures T) qu'ont déterminées Dixon ainsi que Mason et Wheeler. Tous les mélanges, ceux contenant un excès d'air comme ceux contenant un excès de combustible, s'enflament à ces températures.

Au contraire, dans le chauffage progressif en vase clos, Lewis, ainsi que Dumanois et Mondain-Monval ont obtenu les températures de première inflammation (températures t_1) avec les mélanges susceptibles de les donner. Avec les mélanges contenant un excès d'air, pour lesquels cette première inflammation est impossible, Lewis n'a obtenu de combustion vive qu'au-dessus de 500° .

Seuls les appareils analogues au nôtre, pouvaient permettre l'observation de ces deux modes d'inflammation. Gill, Mardles et Tett n'ont pas poursuivi leurs expériences sur l'hexane au delà de la première inflammation qu'ils signalent, sans préciser, l'avoir obtenue parfois. L'appareil de Pope ne permettait l'observation d'aucune flamme. Quant à Mondain-Monval et Quanquin, ils n'ont jamais obtenu de flammes en dessous de 350° , quelle

que soit la concentration de leurs mélanges. Ce résultat négatif, en contradiction avec les nôtres et les quelques observations de Gill, Mardles et Tett, ne peut être dû qu'à un défaut d'homogénéité de leurs mélanges dont les constituants parvenaient séparément jusque dans la partie chaude de leur tube de combustion. Les différences considérables de débit des deux courants d'air et de vapeur combustible rendent à peu près impossible la formation d'un mélange homogène. Aussi n'est-il pas étonnant que, dans ces conditions, ces auteurs soient arrivés à la conclusion suivante : « A aucun moment, et quelles que soient les proportions relatives d'air et d'hydrocarbure, nous n'avons pu obtenir d'inflammation ».

En résumé, nous avons montré que les mélanges d'air et de vapeurs d'hydrocarbures saturés s'enflamment de manière très différente suivant leur composition

Les mélanges contenant un excès d'air ne s'enflamment qu'à des températures généralement voisines de 500° .

Au contraire les mélanges contenant un excès de combustible peuvent s'enflammer : 1° — dans un intervalle restreint de températures entre 250° et 300° ; 2° — à n'importe quelle température supérieure à une certaine valeur comprise entre 400° et 550° et dépendant de la composition du mélange.

Ces résultats nous ont permis d'expliquer toutes les divergences qui existaient entre les résultats antérieurs.

CHAPITRE V.

INFLUENCE DES ANTIDÉTONANTS SUR L'INFLAMMATION
DES MÉLANGES D'AIR ET D'HYDROCARBURE SATURÉ EN EXCÈS.

On sait que, dans un moteur à explosion, lorsque l'on veut dans le but d'en améliorer le rendement, élever le taux de compression, on est vite arrêté par le phénomène du *choc*. Le taux de compression maximum que l'on peut utiliser sans craindre le choc, est souvent désigné par les initiales H. U. C. R. (Highest Useful Compression Ratio). Avec un moteur donné, le moteur « standard » de Ricardo, par exemple, ce taux maximum varie avec chaque combustible. Il est compris entre 3,5 et 4 pour l'éther, entre 4 et 4,5 pour l'heptane. Il est voisin de 5 pour le pentane, de 6 pour le cyclohexane, de 6,9 pour le benzène et de 7 pour l'alcool éthylique.

Midgley (57), en 1922, a découvert que certains corps organiques ou organo-métalliques, ajoutés en petites quantités dans le carburant, ont la propriété d'en relever le H. U. C. R. Le plus actif de tous ces corps, qui ont reçu le nom d'*antidétonants*, est le *plomb tétréthyle* : $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Midgley a constaté que l'addition de 0,04 p. 100 de ce corps dans un combustible, élève autant le H. U. C. R., que 1,2 p. 100 d'étain tétréthyle ou 25 p. 100 de benzène.

Depuis cette époque, de nombreuses recherches ont été entreprises pour expliquer le rôle joué par ces corps dans la suppression du choc.

Les expériences de Dumanois, Aubert et Pignot (15) et celles de Lovel, Coleman et Boyd sur la vitesse de la combustion vive, celles de Bone et de ses collaborateurs (56), de Lewis (14), de Dumanois et Mondain-Monval (25), sur la vitesse de la combustion lente, prouvent que les antidétonants diminuent notablement l'une et l'autre de ces vitesses.

Des expériences d'Egerton et Gates (33), il résulte que le plomb tétréthyle n'a aucune influence sur la formation de l'onde explosive, dans les mélanges de pentane, d'oxygène et d'azote. Il n'agit pas non plus sur la vitesse de cette onde, comme le prouvent les recherches de Dumanois et Laffitte (59).

D'après Egerton et Gates (33), le plomb tétréthyle diminue la vitesse de propagation de la combustion dans le mélange à 3 p. 100 de pentane et d'air.

L'action des antidétonants sur les températures d'inflammation a été très controversée. Nous avons vu, dans l'introduction, que les résultats expérimentaux sont souvent contradictoires.

Les résultats de nos recherches, rapportées dans le chapitre précédent, nous permettent de formuler une hypothèse qui expliquerait ces divergences : Puisqu'il y a deux modes possibles d'inflammation de certains mélanges d'air et de carbure, l'influence des antidétonants sur ces deux inflammations, peut être très différente.

Or, les auteurs qui ont opéré dans des conditions telles qu'ils ont certainement obtenu la première inflammation (Lewis; Gill, Mardles et Tett; Dumanois et Mondain-Monval) ont tous constaté une influence des antidétonants.

Au contraire, les expérimentateurs, qui ont certainement observé la seconde inflammation (Pignot) n'ont constaté aucune action de ces corps.

Il importait donc, dans ces conditions, d'examiner avec le même appareil qui nous a donné la double inflammation, l'influence de faibles quantités d'antidétonants sur ces deux inflammations (8a).

§ 1^{er}. — Mode opératoire.

Nous avons préparé nos mélanges d'air et de combustible, comme précédemment, dans le *carburateur*; mais le réservoir V (fig. 10, page 74) contenait un mélange d'un carbure et d'un antidétonant. Nous avons utilisé les mêmes carbures que dans les recherches précédentes. Les antidétonants employés sont : le *benzène*, l'*étain tétréthyle* et le *plomb tétréthyle*. Ce dernier corps n'a pas été employé pur, mais sous la forme de solution : l'*éthyle-fluide*, dont la composition est :

Plomb tétréthyle	55
Dibromure d'éthylène.....	36
Monochloronaphtalène	9
	100.

(8a) M. PRETTE, P. DUMANOIS et P. LAFFITTE, *Comptes Rendus*, 191 (1930), 414.

C'est cet éthyle-fluide qui est employé dans les carburants des moteurs à explosion.

§ 2. — Action du benzène sur la combustion des mélanges d'air et de pentane en excès.

Nous avons ajouté au pentane des quantités croissantes de benzène, le plus faible de tous les antidétonants. Le tableau XXVI montre l'influence de ce corps, même en faible quantité, sur les températures θ_1 et θ_2 d'apparition et d'accroissement rapide de la luminosité, ainsi que sur l'intervalle t_2-t_1 d'existence de la première inflammation.

TABLEAU XXVI.

C ⁵ H ¹² p. 100.	C ⁶ H ⁶ p. 100.	VOLUME de com- bustible	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	t_2 .	T.
		p. 100.					
100	0	4,05	221°	240°	262°	290°	682°
95	5	4,25	240°	275°	282°	315°	677°
93	7	4,65	265°	293°	1 seule flamme à 304°		665°
90	10	3,50	280°	320°	Pas de flamme		670°
—	—	4,40	275°	320°	Idem.		678°
75	25	3,45	300°	350°	Idem.		659°
—	—	4,10	300°	345°	Idem.		674°
—	—	15,00	280°	330°	Idem.		Inflammation impossible
0	100	6,20	"	"	Idem.		735°

Tous ces essais ont été faits avec des débits de six litres à l'heure. Dans les deux premières colonnes, est donnée la composition centésimale, en volume, du mélange des deux carbures liquides. Dans la troisième colonne, figure le volume total de vapeur combustible de chaque mélange. La température T est celle au-dessus de laquelle il y a toujours inflammation.

Le tableau XXVI montre que, lorsqu'on ajoute plus de 7 p. 100 de benzène au pentane, il n'y a plus inflammation avant 650°. La zone de températures au voisinage de 260°, où la première inflammation était possible, disparaît complètement. Un plus faible pourcentage de benzène ne fait que relever les températures t_1 et t_2 , et diminuer l'intensité de tous les phénomènes d'oxydation lente lumineuse.

L'addition de plus fortes quantités de benzène agit encore. La température d'apparition de la luminosité s'élève jusqu'à 300°.

Enfin, le benzène seul ne présente aucune luminosité avant l'inflammation.

On peut conclure de ces expériences, qu'un antidétonant même très faible, a une action très nette sur l'inflammation spéciale des mélanges contenant un excès de carbure saturé, et, ainsi que nous l'avons vérifié, des essences. On peut donc prévoir qu'un antidétonant énergétique aura une influence encore plus considérable.

Par contre, l'addition de benzène ne modifie pas sensiblement la température de deuxième inflammation.

§ 3. — Action de l'étain tétréthyle.

Nous avons alors ajouté au pentane 1 p. 100 d'étain tétréthyle. Le tableau XXVII donne, pour trois mélanges contenant un excès de carburant, les températures d'apparition des différents phénomènes lumineux.

TABLEAU XXVII.

C_5H_{12} p. 100.	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	t_2 .
4,40	245°	275°	1 seule flamme diffuse à 287° 1 seule flamme diffuse à 285° 281°	
6,10	250°	280°		
9,35	250°	278°		290°

Comme précédemment, nous avons obtenu pour θ_1 et θ_2 , des valeurs plus élevées que dans le cas du pentane pur. Sauf avec le mélange à forte concentration en combustible, qui a donné quelques flammes d'ailleurs très diffuses, les autres mélanges ont été parcourus, vers 285°, par une luminosité très intense, mais très diffuse, qui est analogue à celle obtenue avec le mélange de pentane et d'air à 2,30 p. 100 de pentane, à peu près à la même température.

§ 4. — Action du plomb tétréthyle.

Nous avons étudié l'influence du plomb tétréthyle sur l'oxydation et l'inflammation des trois hydrocarbures saturés utilisés

précédemment. Le tableau XXVIII montre immédiatement l'action de très faibles quantités de ce corps.

On n'obtient jamais la première inflammation, lorsqu'à un quelconque de ces carbures, on ajoute 0,2 p. 100 de plomb tétréthyle. La luminosité n'apparaît qu'à une température beaucoup plus élevée, surtout pour les mélanges ne contenant qu'un faible excès de carbure. Nous avons constaté que, lorsque le poids moléculaire du carbure augmente, il est nécessaire d'ajouter une plus grande quantité d'antidétonant pour obtenir la même élévation de la température θ_1 d'apparition de la luminosité. Ceci est d'accord avec le fait que le H. U. C. R. décroît quand on passe du pentane à l'heptane.

TABLEAU XXVIII.

CARBURE.	ÉTHYLE- FLUIDE.	CONCEN- TRATION en carbure.	θ_1 .	θ_2 .	t_1 .	t_2 .	T.
	p. 100.	p. 100.					
C ⁵ H ¹²	0,4	2,35	310°	345°	Pas de flamme avant : 670°		
Idem.	0,4	3,85	340°	364°	Idem.		710°
Idem.	0,4	6,75	340°	350°	Idem.		Inflammation imposs.
Idem.	0,4	11,55	287°	330°	Idem.		Idem.
C ⁶ H ¹⁴	0,4	4,05	280°	290°	Idem.		748°
Idem.	0,4	8,65	291°	310°	Idem.		Inflammation imposs.
Idem.	0,6	4,15	335°	370°	Idem.		751°
C ⁷ H ¹⁶	0,4	3,70	265°	270°	Idem.		741°
Idem.	0,6	4,10	300°	320°	Idem.		Inflammation imposs.
Idem.	0,8	3,95	360°	405°	Idem.		Idem.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Lewis qui n'obtient pas de C. I. T. en présence de plomb tétréthyle. La réaction qui se manifeste dans ses expériences par une augmentation de pression et dans les nôtres par un accroissement rapide de l'intensité de la luminosité, n'a plus lieu à ces températures.

Il est probable que, dans les conditions où opéraient Dumanois et Mondain-Monval, l'antidétonant était partiellement décomposé lorsque le mélange atteignait la température de 250°. C'est ce qui expliquerait pourquoi, malgré l'addition à leur carbure de 0,1 p. 100 de plomb tétréthyle, ils ont obtenu une déflagration très nette, bien que moins violente qu'en l'absence de ce corps.

L'apparition dans le flacon *C* de vapeurs et de gouttes liquides, dues à l'oxydation lente, accompagne toujours l'apparition de la luminosité. Les antidétonants élèvent donc beaucoup la température nécessaire à leur production. Ces vapeurs et ces liquides sont d'ailleurs, à n'importe quelle température, en bien moins grande quantité qu'en l'absence d'antidétonant. Cela n'est pas étonnant, puisque c'était lorsqu'il y avait inflammation, que la production en était la plus abondante.

Les antidétonants ne semblent pas avoir une action bien considérable sur la seconde inflammation. Le seul fait à noter, c'est qu'il devient impossible d'obtenir l'inflammation, par la méthode du tube chauffé, lorsque la concentration en combustible atteint 7 p. 100 de pentane, 6 p. 100 d'hexane, et 4 p. 100 d'heptane. Sans antidétonants, il fallait des concentrations en carbure plus considérables, pour que l'inflammation devînt impossible dans les mêmes conditions. Il faut ne pas oublier que, dans le tube chauffé, nous avons obtenu des températures supérieures de plus de 200° à celles déterminées par la méthode du pyromètre.

Action d'un prodétonant sur l'inflammation des mélanges d'air et de carbure saturé en excès.

Un certain nombre de corps ont été signalés comme diminuant le H. U. C. R. des carburants. Ils ont reçu le nom de *prodétonants*. Un des plus actifs est le *nitrite d'amyle*. Nous avons fait, pour chacun des trois carbures étudiés, des essais d'inflammation après les avoir additionnés de 1 p. 100 de ce corps. La luminosité apparaît à peu près à la même température qu'avec le carbure seul. L'inflammation se produit à une température de 15° à 20° plus élevée qu'en l'absence de nitrite. La flamme est plus brillante et surtout plus rapide. Les autres phénomènes ne sont pas modifiés.

En résumé, nous avons constaté que le mode spécial d'inflammation (première inflammation) des mélanges d'air et d'hydrocarbures saturés en excès, ne peut se produire lorsque le combustible a été additionné de petites quantités d'un antidétonant même très faible.

En même temps, l'oxydation lente lumineuse ne se manifeste plus

qu'à des températures beaucoup plus élevées, et est toujours bien moins intense.

Nous sommes donc conduit à admettre que *le phénomène du choc dans les moteurs est dû à ce mode d'inflammation. Les antidétonants en empêchant celle-ci, permettent à la combustion normale de prendre naissance.*

CONCLUSIONS.

1. — Au cours des recherches rapportées dans le présent mémoire, nous nous sommes d'abord préoccupé de mettre au point *une méthode précise de détermination des températures d'inflammation* des mélanges d'air et de gaz ou de vapeur combustible. La méthode choisie est inspirée de celle du *pyromètre* due à Mallard et Le Chatelier. Elle consiste à introduire brusquement un mélange combustible dans un récipient (le pyromètre), qui est maintenu à une température fixe et où le vide a été fait au préalable.

Nous avons montré que, pour obtenir des résultats reproductibles, il est presque toujours nécessaire de connaître, d'une part, la quantité de vapeur d'eau contenue dans le mélange et d'autre part, la pression de gaz brûlés, provenant d'une combustion précédente, qui subsiste dans le pyromètre au moment de l'introduction du mélange.

Dans des conditions précises : mélanges soigneusement desséchés, vide préliminaire dans le récipient de combustion de $1/10^3$ à $1/10^4$ mm. de mercure, nous avons déterminé, en fonction de la concentration en combustible, les températures d'inflammation des mélanges suivants :

- 1° Mélanges d'hydrogène et d'air;
- 2° Mélanges d'hydrogène et de volumes égaux d'oxygène et d'azote;
- 3° Mélanges d'hydrogène, d'oxygène et d'argon;
- 4° Mélanges d'hydrogène, d'oxygène et d'anhydride carbonique;
- 5° Mélanges d'oxyde de carbone et d'air;
- 6° Mélanges de sulfure de carbone et d'air.
- 7° Mélanges d'air et de volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone;

Nous avons montré que, pour tous ces mélanges, *les températures d'inflammation croissent rapidement lorsque la concentration en combustible dépasse la limite supérieure d'inflammabilité à la température ordinaire.*

En dessous de cette limite, les températures d'inflammation varient beaucoup moins, et même, pour certains mélanges (mélanges 4 et 5), ne varient pas du tout.

Dans chaque cas, nous avons mesuré l'influence, sur la température d'inflammation, des deux facteurs mentionnés plus haut : humidité et gaz brûlés.

1° Une faible pression de gaz brûlés, subsistant dans le récipient de combustion, élève notablement la température d'inflammation de tout mélange à base d'hydrogène. Elle n'agit pas sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'air, et, dans le cas des mélanges de sulfure de carbone et d'air, n'a d'action que lorsque ces mélanges contiennent un excès de combustible.

2° La présence de quantités notables de vapeur d'eau (1 à 4 p. 100) élève les températures d'inflammation des mélanges contenant de l'hydrogène, abaisse celles des mélanges à base d'oxyde de carbone, est sans influence sur celles des mélanges d'air et de sulfure de carbone.

II. — Ces déterminations nous ont permis de constater, que tous les mélanges combustibles, sauf ceux à base d'hydrogène, ne s'enflamment que plusieurs secondes après leur introduction dans le pyromètre lorsque celui-ci est à une température très peu supérieure à leur température d'inflammation. Durant cette période de pré-flamme, les mélanges sont le siège d'une oxydation lente, qui les rend lumineux. L'intensité de cette luminosité croît jusqu'à ce que se produise la flamme. Lorsque la température du récipient de combustion est légèrement inférieure à la température d'inflammation d'un mélange, un mélange sitôt son introduction, devient encore lumineux et le reste pendant plusieurs minutes.

Pour étudier cette oxydation lente lumineuse, nous avons réalisé divers appareils permettant le passage régulier, avec un débit constant, réglable à volonté, d'un mélange homogène d'air et d'un ou de plusieurs combustibles, à travers un récipient porté entièrement à une température uniforme que l'on fait croître progressivement.

Nous avons examiné ainsi, les mélanges suivants :

1° Mélanges d'air et d'oxyde de carbone;

2° Mélanges de sulfure de carbone et d'air;

3° Mélanges d'air et d'un hydrocarbure saturé : pentane, hexane ou heptane normal.

Nous avons pu mettre en évidence que : *Les mélanges qui sont le siège de l'oxydation lente la plus intense et dans le plus grand intervalle de températures, sont toujours ceux qui ne contiennent pas assez d'air pour permettre l'oxydation totale de tout le combustible.*

Dans le cas des mélanges de sulfure de carbone et d'air, à une température un peu inférieure ou égale à la température d'apparition de la luminosité, nous avons obtenu, quelle que soit la composition du mélange, la formation d'un dépôt brun que l'analyse a montré être du monosulfure de carbone (CS)ⁿ.

III. — L'oxydation lente lumineuse par l'air des carbures saturés de la série grasse, est tout à fait particulière. Elle est visible dès 220°-250°, alors que l'inflammation par chauffage très rapide se produit entre 400° et 500°, sauf si ces mélanges ont été chauffés progressivement.

L'évolution de la luminosité, lorsque s'élève la température de l'enceinte de combustion, dépend essentiellement de la concentration en carbure.

Dans le cas des mélanges contenant plus d'air qu'il n'en est nécessaire pour l'oxydation complète du combustible, l'intensité de la luminosité, croît, au début, assez rapidement avec la température, elle devient ensuite à peu près stationnaire. L'inflammation n'a lieu qu'au-dessus de 600°.

Au contraire, *les mélanges ne contenant pas assez d'air pour l'oxydation totale*, non seulement sont le siège, comme avec l'oxyde de carbone et le sulfure de carbone, d'une luminosité bien plus intense, mais, environ 30 à 40° au-dessus de la température d'apparition de la luminosité, une flamme prend naissance (première inflammation). Il suffit d'élever la température de l'enceinte de 20 à 30°, pour que le mélange ne puisse plus s'enflammer. Il subit alors simplement une oxydation lente lumineuse. Au-dessus de 650°, l'inflammation se produit à nouveau. Il s'agit alors de l'inflammation habituelle (deuxième inflammation).

La première inflammation a lieu dans un intervalle de températures qui ne dépasse jamais 40°. Elle s'amorce toujours dans les gaz ayant séjourné assez longtemps dans le récipient de combustion, et qui sont donc partiellement oxydés. Cela nous permet

de conclure, qu'elle est provoquée par la formation, durant la combustion lente, d'un produit intermédiaire d'oxydation. Ce corps ne peut se former que dans un intervalle de températures assez restreint, puisque, dans les conditions les plus favorables, 30 à 40° au-dessus de la température de première inflammation, la flamme ne peut plus se produire.

Ces deux modes d'inflammation expliquent pourquoi les températures d'inflammation déterminées par les méthodes du pyromètre et de compression adiabatique, sont supérieures de plus de 200° à celles obtenues en chauffant progressivement en vase clos les mêmes mélanges. Les chiffres trouvés par les premières méthodes se rapportent à l'inflammation habituelle (seconde inflammation), les autres, à la première inflammation, au moyen des gaz partiellement oxydés. Seules les méthodes permettant l'inflammation après une période de pré-flamme assez notable, sont utilisables pour la détermination des températures de première inflammation.

IV. — *L'action de divers antidétonants sur la première inflammation particulière aux mélanges d'air et de carbures saturés en excès a été examinée. Nous avons constaté qu'une quantité assez notable d'antidétonant peu énergique : le benzène, ou des quantités très faibles d'antidétonant énergique : le plomb tétréthyle, suppriment complètement ce mode d'inflammation.* La luminosité n'apparaît alors que 50 ou 100° plus haut. Les résultats contradictoires des différents auteurs, relativement à l'action des antidétonants sur les températures d'inflammation, sont dus au fait que les uns ont étudié l'action sur ce mode particulier d'inflammation, les autres l'ont étudiée sur l'inflammation usuelle, qui ne nous a pas semblé profondément modifiée par la présence de ces corps.

Pour supprimer complètement la première inflammation, nous avons dû introduire dans nos carbures des quantités d'antidétonants qui sont de l'ordre de celles qu'il est nécessaire de mettre dans les combustibles liquides pour en relever le plus possible le H. U. C. R. Nous en avons conclu que *le mode d'inflammation particulier aux mélanges d'air et de carbures saturés en excès, est celui qui se produit lorsqu'un moteur donne le phénomène du choc par suite d'une trop forte élévation du taux de compression. Les antidétonants, empêchant cette inflammation, permettraient à la combustion normale de se produire.*

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte, renvoient aux numéros de cet index.

1. DAVY (H.). — *Ann. Phys. Chim.* [II] **1** (1816), 136; **4** (1817), 260 et 337.
2. MALLARD ET LE CHATELIER (H.). — *Comptes Rendus* **91** (1880), 825;
— — — — — *J. de Phys.* **1** (1882), 173;
— — — — — *Ann. des Mines* **4** (1883), 274;
— — — — — *Recherches expérimentales et théoriques
sur la combustion des mélanges gazeux.
explosifs*, 1 vol., Paris, 1883.
3. TAFFANEL ET LE FLOCH (G.). — *Comptes Rendus* **156** (1913), 1544; **157**
(1913), 469, 595 et 714.
LE FLOCH (G.). — *Rev. Indus. Minér.* **175** (1928), 143.
4. WHITE (A.-G.) ET PRICE (T.-W.). — *J. Chem. Soc.* **115** (1919), 1462.
5. MC CLELLAND (J.-A.) ET GILL (F.). — *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.* **16** (1920),
109.
6. MASON (W.) ET WHEELER (R.-V.). — *J. Chem. Soc.* **121** (1922), 2079;
125 (1924), 1869.
7. KRAUSE ET MEYER (V.). — *Pogg. Ann.* **264** (1891), 85.
FREYER ET MEYER (V.). — *Ber. deut. Chem. Gesel.* **25** (1892), 622;
— — — — — *Zts. Phys. Chem.* **1** (1893), 28.
ASKENASY ET MEYER (V.). — *Pogg. Ann.* **269** (1892), 49.
MEYER (V.). — *Ber. deut. Chem. Gesel.* **26** (1893), 429.
MEYER (V.) ET MUNCH. — *Ber. deut. Chem. Gesel.* **26** (1893), 2421.
MEYER (V.) ET RAUM. — *Ber. deut. Chem. Gesel.* **28** (1894), 2904.
8. EMICH. — *Mon. Hef. f. Chem.* **21** (1900), 1061.
9. NERNST (W.). — *Theoretische Chemie. Buch IV. Teil 4. Reaktionsgeschwin-
digkeit und Temperatur.*
10. FALK (H.-G.). — *J. Am. Chem. Soc.* **28** (1906), 1517; **29** (1907), 1536.
— — — — — *Ann. der Phys.* [IV] **24** (1907), 450.
11. DIXON (H.-B.) ET GROFTS (J.-M.). — *J. Chem. Soc.* **105** (1914), 2036.
12. CASSEL (H.). — *Ann. d. Phys.* [IV] **51** (1916), 685.
13. DIXON (H.-B.). — *The Nature* **120** (1925), 303.
DIXON (H.-B.) ET HIGGINS (W.-F.). — *Mem. Manchester Phil. Lit. Soc.* **69**
(1925), 19.
DIXON (H.-B.) ET HIGGINS (W.-F.). — *Trans. Faraday Soc.* **22** (1926), 267.

14. TIZARD (H.-T.) et PYE (D.-R.). — *Phil. Mag.* [VI] **44** (1922), 79; [VII] **1** (1926), 1094.
TIZARD (H.-T.). — *Proc. of N. W. Coast Inst. Eng.* **31** (1921), 381.
15. PIGNOT (A.). — *Comptes Rendus* **182** (1926), 376;
— *Thèse Paris* 1926;
— *7° Cong. Chim. Ind.* 1928.
AUBERT (M.), PIGNOT (A.) et VILLEY (J.). — *Comptes Rendus* **185** (1927), 1111.
AUBERT (M.), DUMANOIS (P.) et PIGNOT (A.). — *Comptes Rendus* **186** (1928), 1298.
AUBERT (M.) et PIGNOT (A.). — *Chim. et Ind.* **21** n° 2 bis (1929), 131.
16. DIXON (H.-B.) et COWARD (H.-F.). — *J. Chem. Soc.* **98** (1909), 514.
17. DIXON (H.-B.). — Voir n° 13.
DIXON (H.-B.). — *Colliery Guardian* **68** (1923), 1.
DIXON (H.-B.) et HIGGINS (W.-F.). — *Mem. Manch. Lit. Phil. Soc.* **69** (1924), n° 21; **71** (1926), n° 31; **73** (1929), n° 221.
DIXON (H.-B.). — *Rec. Trav. Chim. P. B.* **46** (1925), 305.
18. HOLM (H.). — *Zts. Ang. Chem.* **26** (1913), 273.
19. GOLDMANN (F.). — *Zts. Phys. Chem. B.* **5** (1929), 316.
20. COWARD (H.-F.) et GUEST (P.-G.). — *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927), 2479.
21. Mc DAVID (J.-W.). — *J. Chem. Soc.* **111** (1917), 1003.
22. WHITE (A.-G.) et PRICE (T.-W.). — *J. Chem. Soc.* **115** (1919), 1248.
23. MOORE (H.). — *Chem. and Ind.* **36** (1917), 109;
— *Autom. Eng.* **10** (1920), 199.
24. LEWIS (J.-S.). — *J. Chem. Soc.* **130** (1927), 1555; **132** (1929), 759;
133 (1930), 58.
25. DUMANOIS (P.) et MONDAIN-MONVAL (P.). — *Comptes Rendus* **187** (1928), 892.
— — — *Ann. Comb. Liq.* **3** (1929), 892.
26. SEN (H.-K.) et CHATTERGER (H.-N.). — *J. Indian Chem. Soc.* **6** (1929), 441.
27. TANAKA (Y.), NAGAI (Y.) et SATO (N.). — *J. Chem. Ind. Japan* **28** (1925), 487.
28. COWARD (H.-F.) et GREENWALD (H.-P.). — *Bur. of Mines U. S. A. Techn. Pap.* n° 427 (1928).
29. DIXON (H.-B.). — *The Nature* **124** (1929), 580.
30. GIBSON (C.-H.) et HINSHELWOOD (C.-A.). — *Trans. Far. Soc.* **24** (1928), 559.
HINSHELWOOD (C.-A.) et THOMPSON (H.-W.). — *Proc. Roy. Soc.* **118 A** (1929), 170.
31. ORMANDY et CRAVEN. — *J. Inst. Petrol. Techn.* **10** (1924), 335.
32. WEERMANN. — *Lab. de la Bataafsche Petroleum Maatschappij* (Amsterdam).
33. EGERTON (A.-C.) et GATES (S.-F.). — *J. Inst. Petrol. Techn.* **13** (1927), 244, 256, 273 et 281.
— — — *Proc. Roy. Soc.* **114 A** (1927), 137 et 152; **116 A** (1927), 516.

34. WHITE (A.-G.). — *J. Chem. Soc.* **127** (1925), 48 et 672.
35. WEISS (H.). — *Ann. de Chimie* **19** (1923), 237.
36. GUICHARD (M.). — *Manuel de Travaux pratiques de Chimie Minérale*, 1 vol., Paris 1910.
37. TECLU. — *J. für prak. Chem.* **75** (1907), 212.
38. ROSKOWSKI. — *J. für Gasbeleuchtung.* **33** (1890), 524, 535 et 555.
— *Zts. Phys. Chem.* **7** (1891), 485.
39. BERL (E.) et FISCHER (H.). — *Zts. f. Elektrochemie.* **30** (1924), 29.
40. FIESEL (H.). — *Zts. Phys. Chem.* **97** (1921), 158.
41. DIXON (H.-B.). — *British Assoc. Report*, 1880, 503.
— *Phil. Trans. Roy. Soc.* **175 A** (1884), 617.
42. BONE (W.-A.) et WESTON (F.-R.). — *Proc. Roy. Soc.* **110 A** (1926), 615.
BONE (W.-A.), FRASER (R.-P.) et NEWITT (D.-M.). — *Proc. Roy. Soc.* **110 A** (1926), 634.
BONE (W.-A.), TOWNEND (D.-T.-A.) et SCOTT (G.-A.). — *Proc. Roy. Soc.* **120 A** (1928), 546.
BONE (W.-A.), WESTON (F.-R.) et WINTER (D.-A.). — *Proc. Roy. Soc.* **123 A** (1929), 285.
43. TURPIN (G.-S.). — *British Assoc. Report*, 1890.
44. DIXON (H.-B.) et RUSSEL. — *J. Chem. Soc.* **75** (1899), 600.
45. CLOEZ (S.). — *Comptes Rendus* **69** (1869), 1356.
46. SIMON (L.-J.). — *Comptes Rendus* **174** (1922), 1706; **178** (1924), 1816.
47. DEWAR (J.) et JONES (H.). — *Proc. Roy. Soc.* **83 A** (1910), 408 et 526;
85 A (1911), 574.
— — — *J. Chem. Soc.* **97** (1910), 1226.
48. PERKIN (W.-H.). — *J. Chem. Soc.* **41** (1882), 363.
49. MITSCHERLICH et REUTER. — *Proc. Imper. Acad. Tokyo* **121** (1922), 53.
50. ALLILAIRE. — *Comptes Rendus* **168** (1919), 729.
51. GILL (F.), MARDLES (E.-W.) et TETT (H.-C.). — *Trans. Far. Soc.* **24** (1928), 574.
52. POPE (J.-C.), DYKSTRA (F.-J.) et EDGAR (G.). — *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929), 1875, 2203 et 2213.
53. MONDAIN-MONVAL (P.) et QUANQUIN (B.). — *Comptes Rendus* **189** (1929), 917; **191** (1930), 299;
— — — *Bull. Soc. Chim. Ind. Mulhouse* **96** (1930).
54. DIXON (H.-B.). — *Report of the Imperial Motor Transport Conference* 1920.
55. WHEELER (R.-V.) et BLAIR (E.-W.). — *Chem. and Ind.* **41** (1922), 303 T.

56. BONE (W.-A.) et DRUGMAN. — *J. Chem. Soc.* **89** (1906), 660 et 939.
BONE (W.-A.), DRUGMAN et ANDREWS. — *J. Chem. Soc.* **89** (1906), 1614.
57. MIDGLEY (T.). — *J. Soc. Aut. Eng.* **4** (1922), 7, 218, 374 et 451; **4**
(1922), 589, 849 et 894.
58. LOVEL (W.-G.), COLEMAN (J.-D.) et BOYD (T.-A.). — *Ind. and Eng. Chem.* **19**
(1927), 373.
59. DUMANOIS (P.) et LAFFITTE (P.). — *Comptes Rendus* **186** (1928), 146.
60. ALEYA (H.-N.) et HABER (F.). — *Naturwissenschaften* **18** (1930), 441.
— — — — — *sts. Phys. Chem. B.* **10** (1930), 193.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLIDES
AUX BASSES TEMPÉRATURES.

VU et APPROUVÉ :

Paris, le 29 novembre 1930.

Le Doyen de la Faculté des sciences,

C. MAURAIN.

VU et PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

S. CHARLÉTY.

